

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation du
C. N. R. S. sous le n° AO 5469

O R -

Série A, N°

N° D'ordre : 790

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS XI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Monsieur Alain GERSHEL

La dynamique des fluctuations d'orientations dipolaires
dans quelques liquides moléculaires simples, du point
triple à la région critique.

Soutenue le 7 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

BARRIOL
BROT
DE GENNES
VERLET

} Examineurs

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS XI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Monsieur Alain GERSCHEL

La dynamique des fluctuations d'orientations dipolaires
dans quelques liquides moléculaires simples, du point
triple à la région critique.

Soutenue le 7 juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. MAGAT

Président

BARRIOL
BROT
DE GENNES
VERLET

}
Examineurs



Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. MAGAT pour son accueil au Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements et pour l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail.

Monsieur C. BROT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé l'ensemble de ce travail avec une rigueur scientifique et un esprit de collaboration amicale qui m'ont été d'un soutien constant. Je lui en exprime ici mes vifs remerciements.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Madame L. REINISCH, Maître de Recherches, qui m'a fait bénéficier de son expérience en mesures aux basses fréquences, Madame I. DARMON, avec qui ont été conduites et interprétées toutes les mesures en infra-rouge lointain, Mademoiselle B. LASSIER à qui je dois d'avoir eu l'accès à un interféromètre pour ces mesures, Monsieur H. SZWARC et son équipe pour leurs avis compétents en technologie des hautes pressions et pour les précieuses ressources en outillage qu'ils ont laissées à ma portée.

J'ai bénéficié de la compétence de Monsieur LEVY (Sté Caplain-St André), Monsieur TREVISSOIS, et Messieurs P. LEMATTRE et J. JAFFRE, pour la réalisation des appareils hautement spécialisés indispensables à l'étude des fluides critiques.

TABLE DES MATIERES

Pages

CHAPITRE I : PRESENTATION DES RESULTATS CONNUS ET DES QUESTIONS EN SUSPENS CONCERNANT LA DYNAMIQUE DES REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

I.	<u>Généralités sur les mécanismes de réorientation dans les liquides</u>	1
II.	<u>Les fonctions de corrélation orientationnelles et leur calcul</u>	2
	1) La fonction de corrélation vectorielle	3
	2) La fonction de corrélation tensorielle	5
	3) La fonction de corrélation du moment angulaire	6
	4) Règle de somme pour l'absorption dipolaire	7
III.	<u>Présentation comparative des informations fournies par différentes méthodes expérimentales</u>	9
	A. Mesures en RMN	10
	B. Mesures de diffusion Rayleigh, forme des ailes dépolarisées	15
	C. Transformée de Fourier des formes de raies de vibration-rotation mesurées par absorption en IR proche et diffusion en effet Raman	18
	D. Mesure de l'absorption dipolaire par les méthodes diélectriques et infra-rouge lointain	24

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES DE MESURES ENTRE 10^2 ET 10^{13} HZ DE LA PERMITTIVITE DES FLUIDES JUSQUE DANS LES CONDITIONS CRITIQUES

I.	<u>Généralités sur les conditions de mesures</u>	27
II.	<u>Mesures d'admittance aux basses fréquences</u>	31
III.	<u>Mesures en microondes à la fréquence de $0,4$ GHz</u>	33
IV.	<u>Mesures en infra-rouge lointain</u>	37



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556015_0004

CHAPITRE III : LA POLARISATION STATIQUE DE QUELQUES FLUIDES
MOLECULAIRES JUSQU'AU POINT CRITIQUE

I.	<u>Introduction</u>	40
II.	<u>Présentation des résultats</u>	41
	1) Alcools	41
	2) Molécules non polaires	42
	3) Liquides polaires non associés	43
III.	<u>Cas des corps polaires non associés.</u>	
	<u>Analyse et commentaire</u>	44
	1) Caractéristiques générales	44
	2) Evolution du facteur de corrélation	45
	3) Comportement dans la région critique	51

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE D'APRES LES
MESURES DE LA PERMITTIVITE A LA FREQUENCE DE
9,4 GHZ

I.	<u>Intérêt d'une étude de la relaxation diélec-</u> <u>trique dans les liquides à haute temperature</u>	54
II.	<u>Description de la méthode de mesures et du</u> <u>calcul de la permittivité</u>	56
III.	<u>Présentation des principaux résultats :</u> <u>fluorobenzène, chlorobenzène, chloroforme</u>	58
IV.	<u>Evaluation des fréquences critiques de</u> <u>relaxation dans l'hypothèse d'un processus</u> <u>de type Debye</u>	64

CHAPITRE V : L'EVOLUTION DES OSCILLATIONS ANGULAIRES DANS LES
LIQUIDES D'APRES LES MESURES D'ABSORPTION EN
INFRA-ROUGE LOINTAIN

I.	<u>L'observation des oscillations angulaires</u> <u>complète la description des mouvements</u> <u>rotationnels</u>	68
II.	<u>Présentation des résultats</u>	69
	1) Sulfure de carbonyle	70
	2) Chloroforme	71
	3) Fluorobenzène et chlorobenzène	71
	4) Sulfure de carbone	72
III.	<u>Analyse des résultats</u>	72

CHAPITRE VI : APPORT DE L'ENSEMBLE DES TROIS TECHNIQUES
DE MESURES, EVOLUTION COMPAREE DE LA DENSITE
DU LIQUIDE ET DE L'AMPLITUDE DES MOUVEMENTS
ANGULAIRES

I.	<u>Rappel des pôles de recherche actuels</u> <u>sur la dynamique rotationnelle</u>	77
II.	<u>Apport commun des mesures de permittivité</u> <u>et d'absorption dipolaires jusqu'aux</u> <u>températures élevées</u>	79
	A. Zone de transition	
	B. Liquide aux températures inter- médiales	
	C. Liquide aux hautes températures	
III.	<u>Etudes complémentaires des résultats déjà</u> <u>obtenus</u>	83

<u>ANNEXE</u>	85
---------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	89
----------------------	----

CHAPITRE I

PRESENTATION DES RESULTATS CONUS ET DES QUESTIONS EN SUSPENS CONCERNANT LA DYNAMIQUE DES REORIENTATIONS MOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES .

I. GENERALITES SUR LES MECANISMES DE REORIENTATION DANS LES LIQUIDES.

La dynamique des mouvements moléculaires dans un liquide est étroitement liée à l'existence d'un certain degré d'ordre dans les positions moyennes des molécules , permettant d'attribuer localement au liquide une structure moyenne , ainsi qu'au caractère provisoire de cet ordre local dû à la mobilité des molécules . La réalité des contraintes stériques imposée par la géométrie des molécules explique le caractère collectif des mouvements translationnels et rotationnels , tandis que la succession des fluctuations de la structure locale rend possibles des mouvements d'une amplitude importante (translations d'un diamètre moléculaire , rotations d'un radian) : soit qu'une configuration favorable permette , assez rarement , d'achever ce mouvement en un seul réarrangement , soit qu'une succession de petits déplacements aléatoires conduise au même résultat.

L'effet conjugué des déplacements moléculaires de ses proches voisins a pu être assimilé , pour une molécule déterminée , à celui d'une microviscosité freinant son mouvement propre , laquelle permet de rendre compte notamment de la relaxation après l'application d'une contrainte externe - telle que la contrainte orientationnelle exercée par un champ électrique sur une assemblée de dipôles . Un tel traitement , employé à l'origine par Debye (1) , permet

./...

effectivement de décrire le comportement diélectrique des liquides polaires dans une gamme de fréquences étendue du champ e. m., ou encore de comparer les coefficients de tenseur de diffusion associé à une diffusion rotationnelle anisotrope (dans l'interprétation des mesures de T_1).

Dans la mesure où l'on a remplacé ici le détail des interactions de l'environnement moléculaire par un coefficient moyen de frottement , il ne faut pas attendre des résultats de cette théorie de renseignements sur le mécanisme précis du mouvement , en particulier elle ne "verra " pas s'il se décompose en un enchaînement de déplacements élémentaires ou s'il provient d'un seul évènement plus rare.

II. LES FONCTIONS DE CORRELATIONS ORIENTATIONNELLES ET LEUR CALCUL

L'étude des fluctuations d'orientations dans les fluides fait appel de plus en plus fréquemment au formalisme des fonctions de corrélations , traduisant la décroissance statistique dans le temps d'une propriété moléculaire dépendant de l'orientation . L'emploi généralisé des fonctions de corrélations s'avère précieux pour examiner la concordance mutuelle des observations expérimentales , ou au contraire pour analyser leur différence , soit que l'on étudie un seul système avec différentes techniques de mesures , soit qu'il s'agisse de systèmes variés , tels que des solutions comparées au liquide pur ou au gaz , ou d'une série de composés de différentes géométries moléculaires , ou encore d'un composé déterminé étudié dans des conditions de température ou de densité variables . Les fonctions de corrélation sont encore l'intermédiaire adapté à la

./...

comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques de molécules simulant le mécanisme des mouvements .

Quelques revues récentes exposent en détail la démarche suivie par la théorie de la réponse linéaire , laquelle relie la susceptibilité d'un système physique à sa fonction de relaxation , elle-même exprimée en termes de fonctions de corrélations . Sans reprendre ici ces exposés , citons parmi les plus clairs ceux de Zwanzig (2) , de Cole (3) et de Legay (4) . Gordon (5) établit quelles sont les fonctions de corrélations orientationnelles correspondant à diverses techniques de mesures et introduit une nouvelle interprétation des données spectroscopiques par transformée de Fourier des bandes de vibration -rotation observées en infra-rouge et Raman . Une classification simple de ces différentes fonctions de corrélations est présentée par Brot (6) suivant l'ordre des harmoniques sphériques définissant l'orientation moléculaire ; nous la reprenons ci-dessous à titre d'introduction aux différentes techniques de mesures dont les acquisitions seront présentées par la suite.

1) La fonction de corrélation vectorielle (ou f.c. de la 1ère harmonique sphérique) est

$$F_v(t) = \langle \vec{u}(t_0) \cdot \vec{u}(t_0+t) \rangle_{t_0}$$

L'absorption d'origine purement rotationnelle mesurée en microondes et en infra-rouge lointain est donnée en termes de $F_v(t)$ par (7)

$$\alpha = \frac{N}{nV} \frac{2\pi}{3hc} \omega [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)] \mu^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F_v(t) e^{-i\omega t} dt$$

à la limite classique : $\alpha = \frac{N}{V} \frac{2\pi}{3c} \frac{1}{kT} \omega^2 \mu^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F_V(t) e^{-i\omega t} dt$
 et $\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \omega \int_{-\infty}^{+\infty} F_V(t) \sin \omega t dt$, $\epsilon' - \epsilon_\infty = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \left[1 - \omega \int_{-\infty}^{+\infty} F_V(t) \sin \omega t dt \right]$

Ces expressions ne tiennent pas compte des fonctions de corrélations croisées qui proviennent des interactions entre moments dipolaires de molécules voisines, non plus que de l'effet des moments transitoires induits pendant les collisions, responsables d'une faible part de l'absorption mesurée*. Par contre on tiendra compte de la correction de champ interne (117).

L'absorption mesurée en infra-rouge proche correspond aux vibrations des liaisons intramoléculaires. Le moment de transition associé à ces vibrations est entraîné dans la rotation d'ensemble de la molécule, d'où un élargissement de la bande d'absorption observée. Si l'on admet que tel est le processus dominant responsable de la distribution des moments de transition (c'est-à-dire de la largeur de raie) le profil de la raie s'exprime en fonction de $F_V(t)$:

$$I(\omega) \propto \omega \left[1 - \exp(-\hbar\omega/kT) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} F_V(t) e^{-i(\omega - \omega_0)t} dt \quad (7)$$

où ω_0 est la fréquence du centre de la raie.

Récemment une théorie proposée par Bratos (9) pour les solutions a séparé de cette contribution à la largeur de raie la part due aux fluctuations de force exercée par les molécules voisines, dont l'effet sur le module du moment de transition se traduit par une relaxation supplémentaire de type vibrationnel. Il semblerait que cet effet, secondaire à notre point de vue, puisse dans certains cas dominer l'élargissement de la raie (9, 10).

* Notons que ces deux effets peuvent être estimés expérimentalement, le premier étant relié à la valeur du facteur de corrélation g , le **second** d'après l'étude de l'absorption dans les liquides non polaires en infra-rouge lointain, attribuable aux dipôles passagers induits pendant les collisions. Sauf cas particuliers, la part très faible qu'ils prennent à l'absorption totale justifie l'emploi de la seule fonction d'autocorrélation du moment permanent pour le calcul de l'absorption.

2) La fonction de corrélation tensorielle , ou f.c. du 2° harmonique sphérique est

$$F_t(t) = \frac{1}{2} \langle 3 [\vec{u}(t_0) \cdot \vec{u}(t_0+t)]^2 - 1 \rangle_{t_0}$$

Elle peut être obtenue à partir des mesures de diffusion Rayleigh , Raman , ou de mesures de T_1 en RMN.

Dans le cas de la raie Rayleigh , la lumière diffusée est celle émise par les dipôles induits par interaction de la lumière incidente avec les molécules . L'intensité diffusée dépend donc de la polarisabilité et lorsque celle-ci est anisotrope , les mouvements de rotation provoquent l'élargissement de la raie dépolarisée . Si l'on suppose que l'élargissement est entièrement dû à un processus monomoléculaire et purement rotationnel, et dans le cas où les diffuseurs sont des molécules linéaires ou toupie symétrique , la forme des ailes de la raie dépolarisée est donnée par la transformée de Fourier de F_t (7) . Cependant , il règne encore une certaine confusion quant à l'attribution de la forme de raie : d'une part elle semble inclure une contribution multimoléculaire non négligeable (la forme serait celle d'une superposition de Lorentziennes (12)); d'autre part , l'effet des ondes thermiques de cisaillement prédit théoriquement par Rytov (13) a pu être observé pour certains liquides (14, 15) , se superposant à l'effet des fluctuations orientationnelles spontanées.

Les raies Raman dépolarisées de vibration-rotation sont élargies par la rotation de l'ellipsoïde d'incrément de polarisabilité tout comme les raies d'absorption en infra-rouge le sont par la rotation du moment de transition . Leur profil , pour les vibrations totalement symétriques des molécules linéaires ou toupie symétrique , est encore la transformée de Fourier de $F_t(t)$.

./...

Les mêmes remarques valent ici et dans le cas des raies infra-rouge en ce qui concerne l'influence du couplage vibrationnel sur l'élargissement des raies.

En RMN (16), pour les relaxations d'origine dipolaire magnétique, la contribution à la relaxation spin-réseau due à l'interaction de deux spins S identiques situés dans la même molécule et distants de b $\vec{u}(t)$, est donnée par :

$$\begin{aligned} [\tau_1^{-1}(\omega_L)]_{dd} &= \frac{1}{5} \gamma^4 \frac{\hbar^2 S(S+1)}{b^6} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F_t(t) e^{-i\omega_L t} dt + 4 \int_{-\infty}^{+\infty} F_t(t) e^{-2i\omega_L t} dt \right] \\ &\approx 2 \gamma^4 \frac{\hbar^2 S(S+1)}{b^6} \int_0^{\infty} F_t(t) dt, \end{aligned}$$

car la fréquence de Larmor ω_L est petite en pratique.

Si la relaxation est due au couplage d'un quadrupôle nucléaire Q avec le gradient de champ électrique moléculaire dont la direction est $\vec{u}(t)$, on a, pour un spin S = 1 :

$$\begin{aligned} [\tau_1^{-1}(\omega_L)]_Q &= \frac{3}{80} \left(\frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial g^2} \right)^2 \left[\int_{-\infty}^{+\infty} F_t(t) e^{-i\omega_L t} dt + 4 \int_{-\infty}^{+\infty} F_t(t) e^{-2i\omega_L t} dt \right] \\ &\approx \frac{3}{8} \left(\frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial g^2} \right)^2 \int_0^{\infty} F_t(t) dt. \end{aligned}$$

3) La fonction de corrélation du moment angulaire.

$$F_J(t) = \langle \vec{J}(t_0) \cdot \vec{J}(t_0+t) \rangle_{t_0} / \langle J^2 \rangle$$

est celle correspondant à l'interaction de spin-rotation observée dans les gaz, les liquides chauds (17), ou les liquides composés de molécules sphériques (18, 19), les solutions de molécules légères dans les matrices de gaz rares. Pour un couplage isotrope C_0 (cas des molécules linéaires), on a (19) :

$$\begin{aligned} [\tau_1^{-1}(\omega_L)]_{J_2} &= \frac{I \hbar T}{\hbar^2} C_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F_J(t) e^{-i\omega_L t} dt \\ &\approx 2 \frac{I \hbar T}{\hbar^2} C_0^2 \int_0^{\infty} F_J(t) dt. \end{aligned}$$

Dans le cas d'interactions anisotropes, la fonction de corrélation doit inclure à la fois des variables de moment angulaire et d'orientation moléculaire (20, 21).

4) Règle de somme pour l'absorption dipolaire aux temps courts.

Nous démontrons cette règle dans le cas d'une molécule linéaire.

Aux temps courts, la fonction de corrélation peut être

développée en puissances croissantes du temps :

$$F_V(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left[\frac{d^n}{dt^n} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \right]_{t=0} \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(i\omega t)^n}{n!} I(\omega) d\omega.$$

Cette relation définit les moments des bandes, exprimés en dérivées successives de la fonction de corrélation, prises à l'origine :

$$\frac{d^n}{dt^n} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle_{t=0} = \int_{-\infty}^{+\infty} (i\omega)^n I(\omega) d\omega.$$

Si l'on se limite aux moyennes d'ensemble classiques, $F_V(t)$ est une

fonction paire réelle et par suite les termes impairs du développement

s'annulent. D'après une propriété générale des fonctions de corrélation :

$$\frac{\partial^{2n}}{\partial t^{2n}} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle = (-1)^n \left\langle \frac{\partial^{2n} \vec{u}(0)}{\partial t^{2n}} \cdot \frac{\partial^0 \vec{u}(t)}{\partial t^0} \right\rangle$$

Donc

$$\langle u(0) \cdot u(t) \rangle_0 = 1 - \frac{t^2}{2} \langle \dot{u}(0) \cdot \dot{u}(t) \rangle_0 + \frac{t^4}{24} \langle \ddot{u}(0) \cdot \ddot{u}(t) \rangle_0 + \dots$$

Le terme principal en t^2 peut être évalué en remarquant que :

$$\langle \dot{u}(0) \cdot \dot{u}(t) \rangle_0 = 2kT/I$$

par équipartition de l'énergie cinétique rotationnelle. On a vu que,

à la limite classique, $\alpha = \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F_V(t) e^{-i\omega t} dt$, (au facteur

multiplicatif près $\frac{2\pi}{3c} \frac{1}{kT} \frac{N}{V} \mu^2$). D'après une propriété générale des

transformées de Fourier :

$$\alpha = \omega^2 \int e^{-i\omega t} F_V(t) dt = - \int e^{-i\omega t} \frac{\partial^2}{\partial t^2} F_V(t) dt,$$

par inversion de Fourier $\frac{\partial^2 F_V}{\partial t^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \alpha(\omega) d\omega$

D'autre part $\frac{d^2}{dt^2} \langle u(0) \cdot u(t) \rangle = - \langle \ddot{u}(0) \cdot \ddot{u}(t) \rangle$, d'où

l'expression $\langle \ddot{u}(0) \cdot \ddot{u}(t) \rangle = \frac{2kT}{I} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha(\omega) d\omega$, ou, en insérant le

facteur numérique, $\int_0^\infty \alpha(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2}{c} \frac{2\mu^2}{3I} \frac{N}{V}$, qui donne la règle de somme pour l'absorption aux temps courts (infra-rouge lointain). En se ramenant à l'intensité intégrée par molécule, on aboutit à :

$$A = \int_0^\infty \alpha(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2}{c} \frac{2\mu^2}{3I}$$

Cette formule se réduit à celle de GORDON (22) dans le cas de la molécule linéaire :

$$\mu = \mu_z, \quad \mu_x = \mu_y = 0, \quad I_z = 0, \quad I_x = I_y = I$$

Dans le cas général d'une toupie dont le moment dipolaire est selon O_z , en tenant compte du champ interne, et avec $\tilde{\nu} = \omega / 2\pi$, on écrit la règle de somme sous la forme :

$$\int_0^\infty \frac{\nu}{N} \alpha(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{\pi}{c^2} \left[\frac{\mu_z^2}{3} \right] \left[\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right]$$

que nous utiliserons à la suite de M. DAVIES (86) pour l'interprétation des résultats en infra-rouge lointain.

III. PRESENTATION COMPARATIVE DES INFORMATIONS FOURNIES PAR DIFFERENTES METHODES EXPERIMENTALES

La comparaison entre les fonctions de corrélations, ou plus sommairement entre les temps de relaxation déduits de mesures expérimentales distinctes, est plus qu'une simple vérification de la cohérence des informations acquises. Dans la mesure où l'on a ainsi accès à différents aspects de la réorientation, leur confrontation mutuelle peut être en soi une méthode d'analyse.

Ainsi lorsqu'on a vérifié que le mouvement autour d'un axe peut être décrit par un modèle de diffusion rotationnelle (fonctions de relaxation essentiellement exponentielles), il reste tout à préciser sur la fréquence et l'amplitude des déplacements élémentaires conduisant à l'effet global mesuré. Or le détail du mécanisme de diffusion rotationnelle n'est pas indifférent : il peut révéler le caractère collectif de fluctuations structurales, créant un volume libre accru disponible pendant un temps court, ou bien au contraire le caractère désordonné de petits mouvements individuels sans aucune intercorrélations autres que celles imposées par la géométrie des molécules voisines. Les temps de relaxation associés à chacune des fonctions F_V et F_T seront dans un rapport compris entre 2 et 1 si c'est le premier modèle qui prévaut, les réorientations procédant alors par sauts d'amplitude 30° à 90° tandis que le même rapport sera voisin de 3 si les sauts élémentaires restent en moyenne inférieurs à 20° (23)

Confirmation de telles évaluations de l'amplitude de saut peut être apportée , dans certains cas , par les mesures du temps de corrélation du moment angulaire comparé à la période de rotation libre .

Certaines méthodes ne renseigneront que sur un type de mouvement , tel que le renversement du moment dipolaire , tandis que d'autres , associées tour à tour à une vibration de liaison déterminée ou à la relaxation du spin d'un certain noyau , renseigneront sur l'anisotropie des mouvements autour des différents axes de la molécule.

Dans certains cas , les effets rotationnels seront couplés à des modes collectifs dans le liquide , dans d'autres cas ils seront superposés à des effets de diffusion translationnelle (création d'un "volume libre d'activation ") , et seule la comparaison avec des résultats complémentaires en permettra l'analyse .

Dans ce qui suit nous ne considérerons que les liquides purs non associés (ou très faiblement associés) à l'exclusion des solutions .

A - MESURES EN R.M.N.

Pour des toupies sphériques telles que CH_4 , CF_4 , SF_6 , la contribution due à l'interaction de spin-rotation est comparable , voire supérieure à haute température , à celle de la relaxation spin-spin dipolaire mesurée par $(\tau_T)_{\text{LHV}}$ (24,25) ; l'amplitude
./....

angulaire des rotations avant "collision " peut atteindre 1 radian . Dans ce cas , on ne doit plus décrire le mouvement en termes de rotation diffusionnelle ; la relaxation n'est plus exponentielle et il s'agit plutôt de rotation libre interrompue , avec une vitesse régie par l'inertie autour de l'axe de rotation (26) . Des observations analogues portent sur UF_6 , MoF_6 et WF_6 (27). Là encore l'amplitude de rotation libre est estimée à 1 radian vers les hautes températures ($> 70^\circ \text{C}$) . Notons que ce comportement rotationnel est à rapprocher de celui observé pour des petites molécules très légères , telles que H_2 (28), HCl et HBr (29), H_2S (30), toutefois la contribution de l'effet de spin-rotation dépend ici beaucoup plus de la température ; . elle est encore faible à basse température , contrairement au cas général pour les molécules sphériques .

Nombre de mesures portent sur des toupies symétriques ; les résultats sont parfois comparés à ceux des études diélectriques correspondantes , plus particulièrement pour les températures proches du point triple (diffusion rotationnelle) , tandis que pour les températures approchant le point d'ébullition ou éventuellement supérieures , le mécanisme est généralement interprété à l'aide de la composante de spin-rotation du T_1 , en invoquant d'assez longues périodes de rotation libre . Le principal intérêt de ces études est de préciser l'anisotropie du mouvement ; la rotation observée est souvent quasi-libre autour de l'axe de symétrie ternaire et par contre diffusionnelle autour de l'axe perpendiculaire ; on ne saurait en attendre une connaissance plus détaillée de la fonction de corrélation , la méthode ne donnant qu'une mesure de l'aire sous cette fonction.

La molécule $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$ a été étudiée en phase liquide en fonction de la température depuis la fusion jusqu'à l'ébullition (31, 32) . La rotation est manifestement anisotrope : à 25°C elle est dix fois plus rapide autour de l'axe de symétrie que perpendiculairement à lui et présente dans le premier cas les caractères d'un rotateur amorti , avec contribution dominante de la spin-rotation au-delà de 25°C , tandis que dans le second cas , on observe une diffusion rotationnelle en accord avec les calculs de microviscosité (33) et un rapport des temps de relaxation diélectrique et RMN de 3,7 .

Le même type de comportement a été observé pour la molécule $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ également étudiée en fonction de la température au-delà du point d'ébullition (34) . Entre -94°C et $+31^\circ \text{C}$, la rotation autour de l'axe de symétrie **passé de 30 fois plus rapide** à 8 fois plus rapide que celle autour de l'axe perpendiculaire , tandis que la contribution de τ_s (spin -rotation) évolue de 0,1 à 1 fois celle de $(\tau_r)_{\text{RMN}}$. La description du mouvement par rotation diffusionnelle donne de bons résultats pour la réorientation de l'axe de symétrie , et ne s'applique pas à la rotation autour de cet axe .

Les molécules VOCl_3 , CCl_3CN , BCl_3 ont une forme plus sphérique que les précédentes et l'anisotropie de rotation en est sensiblement réduite (35) : le rapport entre les coefficients de diffusion $D_\perp$ et $D_\parallel$ vaut entre 0,5 et 2 . Le critère utilisé par les auteurs pour juger du caractère de la rotation est la valeur du rapport $\chi = \tau_s / \tau_f$ (τ_f correspondant à la rotation libre) , par suite de l'absence de mesures diélectriques (moment dipolaire

trop faible) . Ce rapport est toujours inférieur à 2 pour BCl_3 et pour le mouvement perpendiculaire à l'axe dans CCl_3CN , indication de grands angles de rotation ; par contre pour VOCl_3 et pour le mouvement parallèle à l'axe de CCl_3CN , $\tau_\parallel$ est grand par rapport à $\tau_\perp$ et l'on conclut à une rotation diffusionnelle , confirmée par le calcul du coefficient de diffusion d'après le facteur de microviscosité .

Le chloroforme CHCl_3 a été étudié jusqu'à son point d'ébullition (36,37) ; là encore on constate une anisotropie de rotation , celle autour de l'axe de symétrie étant deux fois plus rapide à 20° C que la rotation perpendiculaire . L'étude du rapport $\tau_\parallel / \tau_\perp$ confirme le caractère de diffusion rotationnelle pour ce deuxième mouvement , de même que la comparaison avec les mesures diélectriques : le rapport de temps de relaxation est $\tau_\parallel / \tau_\perp = 3,5$ (sans correction de champ interne) .

Enfin , une étude récente porte sur ClO_3F jusqu'au voisinage du point critique (38) . Les auteurs concluent à une rotation diffusionnelle aux basses températures seulement (inférieures à 200 ° K), tandis que la relaxation par spin-rotation devient prépondérante au-dessus , l'angle moyen parcouru entre collisions augmentant jusqu'au point critique (368°K) : l'amplitude angulaire moyenne est alors estimée à 40° .

Les toupies asymétriques forment la troisième classe de molécules étudiées pour lesquelles prévaut généralement la diffusion rotationnelle : confirmation est ainsi donnée de l'importance

./...

des facteurs géométriques quant à la liberté de rotation , les toupies symétriques se révélant un cas intermédiaire . Parmi les nombreuses molécules étudiées citons le benzène et quelques dérivés : C_6H_5F , C_6H_5Cl , C_6H_5Br , $C_6H_5CH_3$, le p-xylène , le mésitylène , C_6F_6 , le parafluorotoluène et le trifluorotoluène (39) étudiés jusqu'à l'approche de leur température critique ; pour tous ces composés , l'interaction de spin-rotation ne devient appréciable qu'à haute température ; lorsqu'il est connu, le rapport entre les temps de relaxation diélectrique et RMN est légèrement supérieur à 3 à la température ambiante .

Une évolution semblable a été observée pour certains dérivés fluorés du méthane (40) : CH_2FCl , CHF_2Cl , CHF_3 ; en particulier l'étude détaillée du comportement de T_1 pour $CHFCl_2$ (41) est étayée par un calcul de l'effet de spin-rotation basé sur un modèle de diffusion par sauts isolés de grande amplitude : l'effet observé est la résultante d'une suite d'impulsions discrètes . Il est intéressant de remarquer à la suite de Powles (39) que l'évolution de avec la température prédite par ce modèle se révèle être la même que celle calculée pour une diffusion brownienne par petits sauts rapprochés. Ainsi aucune conclusion ne peut être retenue quant au détail du mouvement à partir des seules mesures de l'effet de spin-rotation . Le principal intérêt de ces mesures réside donc dans l'information expérimentale unique qu'elles apportent sur la conservation des vitesses de rotation et la présence même de cet effet caractérise une rotation peu perturbée , parfois autour d'un axe seulement.

./...

B - MESURES DE DIFFUSION RAYLEIGH, FORME DES AILES DÉPOLARISÉES

On aborde ici un problème plus délicat car la nature des phénomènes en cause est encore controversée . S'il est évident que la cause locale de la diffusion réside dans les fluctuations de l'anisotropie de l'indice de réfraction , les informations actuelles ne permettent pas d'attribuer ces fluctuations à un processus unique et la décomposition de l'effet global observé semble variable d'un liquide à l'autre .

Sur le plan théorique les traitements de Léontovich (42) puis de Rytov (43) et plus récemment de Volterra (44) donnent une part prépondérante à la modulation des fluctuations orientationnelles par les ondes transversales de cisaillement ; une confirmation de ces prédictions a été apportée récemment par l'observation expérimentale d'un doublet au sommet de la raie Rayleigh dépolarisée à des fréquences peu différentes de celle de l'excitatrice (45,46) . Les auteurs soulignent cependant que la présence de ce minimum est décelable pour certains liquides seulement sans qu'il soit encore possible de lier son existence ou son absence à une propriété définie , telle que la viscosité ; d'autre part son évolution avec la température ne correspond pas à la théorie et reste inexpliquée .

(49)

Les théories de Starunov (47,48) puis de Ben Reuven et Gershon attribuent la forme de la raie aux mouvements rotationnels très peu corrélés d'origine thermique , tels que la diffusion rotationnelle , pour la partie centrale de la raie proche de l'excitatrice (jusqu'à $\Delta\omega \approx 5 \text{ cm}^{-1}$), et les oscillations élastiques ou libérations pour les pieds de la raie (au delà de $\Delta\omega \approx 40 \text{ cm}^{-1}$), . Starunov compare les fréquences

./....

ainsi calculées des oscillations thermiques dans les liquides CS_2 , C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, CH_3CO_2H aux fréquences correspondantes dans leurs cristaux, comme l'avait déjà fait Gross.

L'analyse de Ben Reuven et Gershon porte davantage sur la forme de la raie centrale : ces auteurs estiment qu'elle représente la contribution des rotations monomoléculaires (l'effet multimoléculaire, faible, intervient par un tenseur, généralisant le g de Kirkwood), tandis que le fond sur lequel se détache la raie pourrait être attribué aux modes collectifs décrits par Rytov (y inclus le minimum à la fréquence de l'excitatrice). L'argument essentiel avancé par ces théories repose sur la comparaison entre les temps de relaxation déductibles de la largeur de raie à mi-hauteur et ceux provenant des mesures diélectriques. L'ordre de grandeur est en effet le même, mais la comparaison numérique s'avère moins convaincante si l'on tient compte des différents harmoniques sphériques impliqués dans la définition du mouvement. Nous avons regroupé dans le tableau I différentes valeurs de $(\tau_r)_{diff.}$ comparées à $(\tau_r)_{RMN}$ et $(\tau_v)_{diel.}$ d'après les mesures de diffusion Rayleigh de plusieurs auteurs (50, 51, 52, 53).

TABLEAU I

	$(\tau_r)_{diff.}$	$(\tau_r)_{RMN}$	$(\tau_v)_{diel.}$
C_6H_6	0,16	0,14	
C_6H_5Cl	0,93	0,4	1,2
C_6H_5Br	1,1	0,5	1,8
C_6H_5CN	2,1	1,0	
$C_6H_5NH_2$	2,1		1,8
C_6H_5COCl	3,4		
$C_6H_5NO_2$	4,2	0,3	4,7
$CH_3C_6H_4NO_2$	6,3		

Si les valeurs de $(\tau_r)_{\text{diff.}}$ mesurées par différents auteurs sont en bon accord entre elles, la confrontation avec $(\tau_r)_{\text{RMN}}$ montre qu'elles sont en général plus élevées dans un rapport variable suivant les liquides étudiés. Les explications avancées par Powles et ses collaborateurs aboutissent à considérer deux causes possibles d'élargissement. D'une part la présence d'interactions multimoléculaires dans la réorientation, la raie centrale apparaissant alors comme une superposition de plusieurs lorentziennes *. D'autre part l'hypothèse est à nouveau avancée d'une contribution possible de modes collectifs élargissant la raie centrale, sans qu'il soit encore possible d'expliquer pourquoi cet effet est plus ou moins important suivant les liquides. A cet égard, la tentative d'éclaircissement la plus fructueuse est sans doute l'étude en fonction de la température (53,54,55). L'analyse des différentes contributions peut alors être conduite en fonction de leur évolution prévue, et les énergies d'activation déduites peuvent être comparées à celles connues pour la viscosité et la relaxation diélectrique.

Tout récemment, l'étude de la diffusion dans des gaz rares comprimés ou liquides (56,57,58,59) a permis de préciser l'importance de la diffusion induite par collisions (anisotropie due à la déformation de nuages électroniques) et de révéler des effets du second ordre (fluctuations induites sur un deuxième atome par le dipôle induit par le champ e.m. sur un premier atome) **.

* Notons que cette interprétation contredit les faibles corrélations angulaires traduites par le g de Kirkwood ainsi qu'une évaluation récente des corrélations dans les mouvements rotationnels de molécules voisines, due à Zaitsev et Starunov (125), à partir de mesures de distribution angulaire de l'intensité de la lumière diffusée.

** Il faut noter que cet effet existe même dans les liquides monoatomiques, il n'est pas lié aux phénomènes d'orientation et constitue pour notre étude un effet parasite.

La généralisation de cette interprétation pour des liquides moléculaires a été entreprise (60) laissant présager une évolution prochaine dans les concepts actuels sur les processus de diffusion. En conclusion, la théorie de la diffusion Rayleigh dépolarisée n'est pas assez avancée actuellement pour permettre d'atteindre le détail des mouvements rotationnels dans les liquides.

C - TRANSFORMÉES DE FOURIER DES FORMES DE RAIE DE VIBRATION-ROTATION MESURÉES PAR ABSORPTION EN IR PROCHE ET DIFFUSION EN EFFET RAMAN

Cette troisième méthode d'approche conduit directement à la fonction de corrélation des mouvements élargissant les raies en phase liquide. L'initiative en revient aux travaux de Gordon (7,5) : en établissant les relations qui relient les transformées de Fourier des formes de raie à la fonction de corrélation vectorielle pour l'IR proche, tensorielle pour le Raman, cet auteur a suscité un nouvel intérêt pour ces techniques avec l'espoir de renouveler les sources d'information sur le mécanisme détaillé des mouvements.

Il faut citer en premier lieu quelques travaux antérieurs à la publication de Gordon qui interprètent déjà les formes de raies en termes de rotation diffusionnelle, ou "brownienne" sans faire appel au formalisme des fonctions de corrélations. Les premières études de Rakov, publiées en 1958 (61) considèrent déjà l'influence de la rotation brownienne sur la largeur des raies Raman, étudiée en fonction de la température. Ces travaux sont complétés en 1960 (62) par une étude comparative des largeurs de raie en infra-rouge proche,

./...

toujours en fonction de la température , pour différentes vibrations des liquides C_6H_{12} , $C_6H_5CH_3$ et CH_3CN . De l'analyse de ses résultats , l'auteur extrait 1) le temps de réorientation défini simplement par $\tau = 1/\delta$ (où δ est la largeur de raie à mi-hauteur en IR proche); 2) la barrière de potentiel associée à la réorientation , définie par U_r dans $\delta = \exp(-U_r/RT)$; 3) l'anisotropie du mouvement : si un axe de symétrie portant le dipôle de transition n'est pas ou peu réorienté (la rotation s'effectuant de préférence autour de cet axe) , la dépendance avec la température de la largeur de raie est nulle pour la raie correspondante ; 4) Une relation linéaire entre l'évolution avec la température de δ et de l'inverse $1/\eta$ de la viscosité . Bien que reposant sur des hypothèses assez simplificatrices , ces études posent donc les premiers jalons d'une interprétation des données spectroscopiques en liaison avec les mouvements rotationnels .

Un article théorique de 1961 dû à Kaliev (63) apporte une précision supplémentaire en soulignant que la largeur des raies Raman polarisées est déterminée par la dissipation d'énergie vibrationnelle par les molécules , tandis que pour les raies dépolarisées l'élargissement dissipatif et l'élargissement dû aux fluctuations d'anisotropie sont additifs.

Dans un esprit un peu différent , un article de Zaitsev et Starunov (64) compare la forme des raies Raman de vibration -rotation dépolarisées à celles des ailes de raies Rayleigh

•/....

dépolarisées pour les liquides $C_6H_5CH_3$, $CHCl_3$, CCl_4 et C_6H_6 . Dans les cas de $C_6H_5CH_3$ et $CHCl_3$ la décroissance plus lente de l'intensité en Raman est attribuée au processus dissipatif souligné par Kaliev. Vers les fréquences plus élevées la décroissance reflète des oscillations angulaires rapides de la molécule, tant dans les raies Raman que Rayleigh, suivant la suggestion de Starunov (55)

Parmi les travaux plus récents de la même école, il est encore intéressant de signaler une publication de Boldeskul et Pogorelov (66). L'objectif des auteurs est d'élucider le mécanisme orientationnel détaillé dans les liquides, les exemples choisis étant C_6H_5Cl , $C_6H_5NO_2$, la pyridine et l'acétone. La contribution purement rotationnelle à la largeur de raie est calculée à partir de mesures de relaxation diélectrique existant dans la littérature. La largeur de raie obtenue en infra-rouge est la somme de la largeur "naturelle" due à la largeur instrumentale et aux processus dissipatifs (vibrationnels), et de cette contribution rotationnelle calculée. La largeur "naturelle" étant la même pour les raies Raman dépolarisées et les raies IR correspondantes, sa soustraction de la largeur totale Raman conduit à une évolution de la contribution des seules fluctuations d'anisotropie. Le but est alors atteint, qui est de comparer les temps de relaxation $(\tau_v)_{IR}$ et $(\tau_r)_{Raman}$ ainsi déductibles de l'expérience. Leurs rapports sont respectivement 1,8, 3,8 et 2,7 pour l'acétone, la pyridine et le chlorobenzène; l'imprécision expérimentale ne permet aucune estimation pour le nitrobenzène.

./...

Les travaux directement inspirés par la théorie de Gordon analysent les mouvements moléculaires à partir de leur fonction d'autocorrélation et des moments de raie successifs dont on peut déduire , en principe , la valeur des couples s'exerçant sur les molécules !.

Les liquides CH_2Cl_2 , CH_3I , CHCl_3 et C_6H_{12} ont été étudiés en infra-rouge proche et interprétés suivant les méthodes de Gordon par W.G. Rothschild (67,68,69) . Quatre hypothèses sous-tendent l'analyse présentée par cet auteur: 1) un transfert relativement lent de l'énergie vibrationnelle (faible largeur de raie imputable aux processus dissipatifs), 2) une contribution négligeable des mécanismes d'absorption induite , 3) de faibles variations du moment d'inertie entre les niveaux vibrationnels supérieurs et inférieurs, 4) un effet négligeable des bandes "chaudes " sur la position de la fréquence centrale . Partant de là , les fonctions de corrélations expérimentales sont comparées , dans chaque cas , à celle du rotateur libre correspondant et le temps de coïncidence des deux fonctions est la base d'une évolution de l'amplitude moyenne de saut . L'auteur conclut sur cette base (et montre que les résultats RMN ne contredisent pas) : 1) que les mouvements orientationnels dans les liquides usuels procèdent par sauts angulaires d'amplitude importante (28° pour CH_2Cl_2 et C_6H_{12} , 30 à 40° pour CHCl_3 et CH_3I) , même si ce mouvement réoriente un moment dipolaire , 2) que les molécules en état de saut tournent comme dans les gaz , 3) que l'association ou tout regroupement local

./...

de molécules ("clusters ") sont sans effet sur le démarrage de la fonction de corrélation : dans le cas d'orientations préférentielles entre proches voisins , les molécules ne "voient" pas cet ordre local par l'intermédiaire de leurs mouvements rotationnels .

Dans le cas du Chloroforme , des résultats expérimentaux analogues ont été présentés par d'autres auteurs (70, 71) : les fonctions de corrélation obtenues concordent assez bien entre elles . Pour sa part , Kneuhühl remarque la différence entre celles-ci et leur analogue déduite des mesures diélectriques , mais attribue leur comportement très différent aux effets orientationnels des interactions entre proches voisins qui fausseraient les mesures diélectriques ; remarquons que cette interprétation semble peu cohérente avec la valeur mesurée du facteur de corrélation diélectrique de Kirkwood $g \simeq 1,2$, qui implique une relative indépendance des molécules .

Ni cette interprétation , ni celle de Rothschild n'attribuent en fait leur véritable importance aux processus dissipatifs (désignés ailleurs par les termes " relaxation vibrationnelle " ou " fluctuations du potentiel intermoléculaire ") , responsables pour une part non négligeable , parfois prépondérante (cas du chloroforme par exemple) de la largeur de raie mesurée , et par suite de la décroissance trop rapide de la fonction de corrélation . On en arrive à des paradoxes tels qu'une rotation plus rapide que la rotation libre pour la molécule dissoute dans certains solvants . Il est donc illusoire d'estimer l'amplitude moyenne des sauts par comparaison avec la f.c du rotateur libre , tant que l'on ne se débarrasse pas de l'influence des processus dissipatifs.

A ce but tendent quelques études théoriques et expérimentales récentes . Bratos (72) sépare nettement la contribution rotationnelle de la contribution de dissipation vibrationnelle dans le calcul théorique de la largeur des raies infra-rouge de vibration -rotation . Son traitement porte sur des solutions inertes (solvants non polaires) de molécules diatomiques . Il en ressort , pour le problème qui nous concerne de la séparation des effets en présence : que la largeur "vibrationnelle " est proportionnelle au déplacement de raie entre solution et gaz ; et que si l'on examine la largeur d'une suite d'harmoniques , la largeur vibrationnelle est multipliée par le numéro de l'harmonique considéré tandis que la largeur rotationnelle ne change pas .

Les études expérimentales effectuées dans le groupe de Mme.Vincent tendent à confirmer ces prédictions (73,74) . Les données sur les liquides purs sont malheureusement encore assez rares ; dans le cas du chloroforme , la séparation par l'étude d'harmoniques successifs souligne la prédominance des effets dissipatifs vibrationnels ; pour OCS, N₂O , CO₂, la situation semble inversée , les effets rotationnels dominent l'élargissement .

Une méthode paraissant assez prometteuse reprenant celle de Kaliev a été employée récemment par Mme. Constant et coll. (75): il s'agit d'une étude comparée des raies Raman polarisées et dépolarisées , seule la partie dépolarisée reflétant les fluctuations d'anisotropie dues aux mouvements rotationnels .

En conduisant les mesures en fonction de la température pour CH_3I et $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, ces auteurs ont pu séparer un temps de relaxation rotationnel (τ_r) Raman qui se situe dans un rapport 2 comparé à (τ_v) diel, ce qui indique des sauts d'amplitude notable. Soulignons que pour être précise cette méthode impose le choix de liquides ayant un taux de dépolarisation élevé et une relaxation vibrationnelle pas trop importante : ainsi dans le cas du chloroforme il s'avère impossible de retrancher la contribution rotationnelle, insignifiante dans la largeur de raie totale.

D - MESURE DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE PAR LES METHODES DIELECTRIQUES ET INFRA-ROUGE LOINTAIN

Tout au long de cet exposé, nous avons fréquemment pris pour référence des valeurs de ϵ'' extraites des mesures de relaxation diélectrique. En effet, cette méthode de mesures est suffisamment ancienne pour avoir été généralisée à l'étude de très nombreux liquides (76). Elle est cependant la plus longue à mettre en oeuvre car le spectre complet d'absorption dipolaire s'étend sur une large gamme de fréquences (généralement entre 10^9 et 10^{13} Hz dans le cas des liquides), dont les plus élevées sont d'un emploi très récent : il s'agit de mesures en ondes millimétriques au-dessous de 6 mm et des mesures en infra-rouge lointain de 5 cm^{-1} à 200 cm^{-1} . Jusqu'à très récemment les mesures les plus complètes se limitaient donc à l'évaluation du temps de relaxation diélectrique, lequel a été obtenu pour de nombreux liquides, parfois (mais assez rarement) jusqu'à des

./...

températures approchant le point d'ébullition . La jonction entre les mesures en microondes et celles en infra-rouge lointain achève le balayage complet du spectre d'absorption dipolaire vers les hautes fréquences , permettant le calcul de la fonction de corrélation correspondante F_v , avec l'assurance que après **une correction** de champ interne facile , seuls interviennent les mouvements rotationnels réorientant le **moment** dipolaire permanent . Ainsi, outre l'intérêt intrinsèque d'une étude de la dynamique de réorientation, que nous avons étendue vers les hautes températures des liquides , la connaissance de F_v d'origine purement rotationnelle est précieuse tant pour l'analyse des effets complexes mesurés par les autres méthodes , que pour l'accès au mécanisme détaillé de réorientation par comparaison avec la décroissance de E_t .

A titre d'exemple de l'information apportée par les études d'absorption dipolaire , nous présentons ci-dessous **nos résultats obtenus en** partant des spectres complets de CHCl_3 (77) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (78, 79) . Ces spectres sont représentés sur les figures (1) et (2) . La fonction d'autocorrélation normalisée du moment dipolaire est reliée aux valeurs de la constante diélectrique par la relation de Cole (80)

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / \left(1 + \frac{j\epsilon_0}{2\epsilon_0 + n\omega} \left(\frac{1}{\mathcal{L}[-F_v(t)]} - 1 \right) \right)$$

Cette formule tient compte des **corrections de champ interne et**

se réduit à la formule (2) quand le champ interne est voisin

du champ appliqué ; on en extrait la fonction $F_v(t)$,

partant de la relation $\mathcal{L}(-\dot{F}_v) = 1 - i\omega \mathcal{L}(F_v)$,

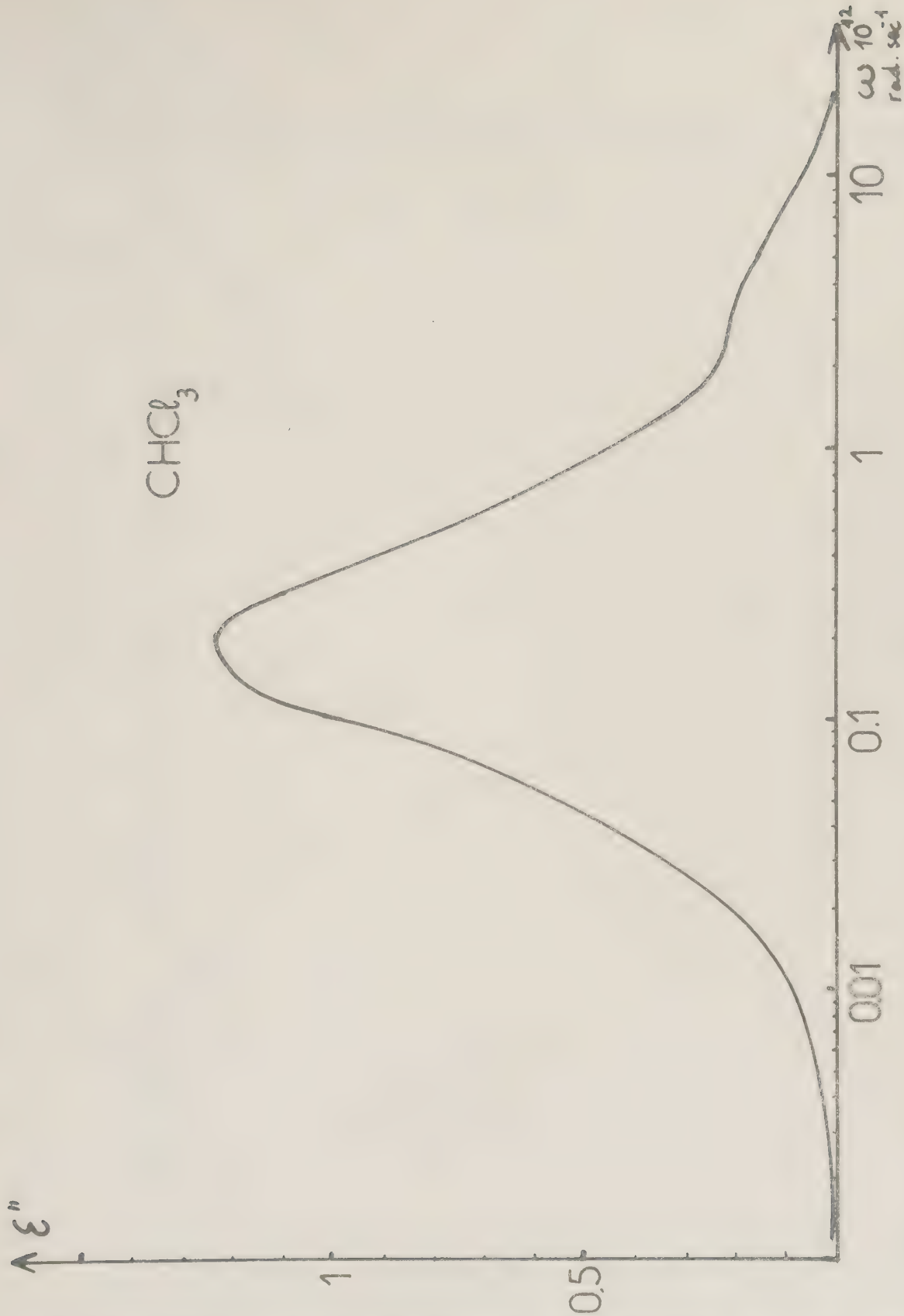
./...

$$\text{D'où } \mathcal{L}[F_v(t)] = \frac{3\varepsilon_0}{\omega} \frac{\varepsilon''(2\varepsilon_0 + n^2)}{(\varepsilon_0 - n^2)[(\varepsilon' + 2\varepsilon_0)^2 + \varepsilon''^2]}$$

et finalement

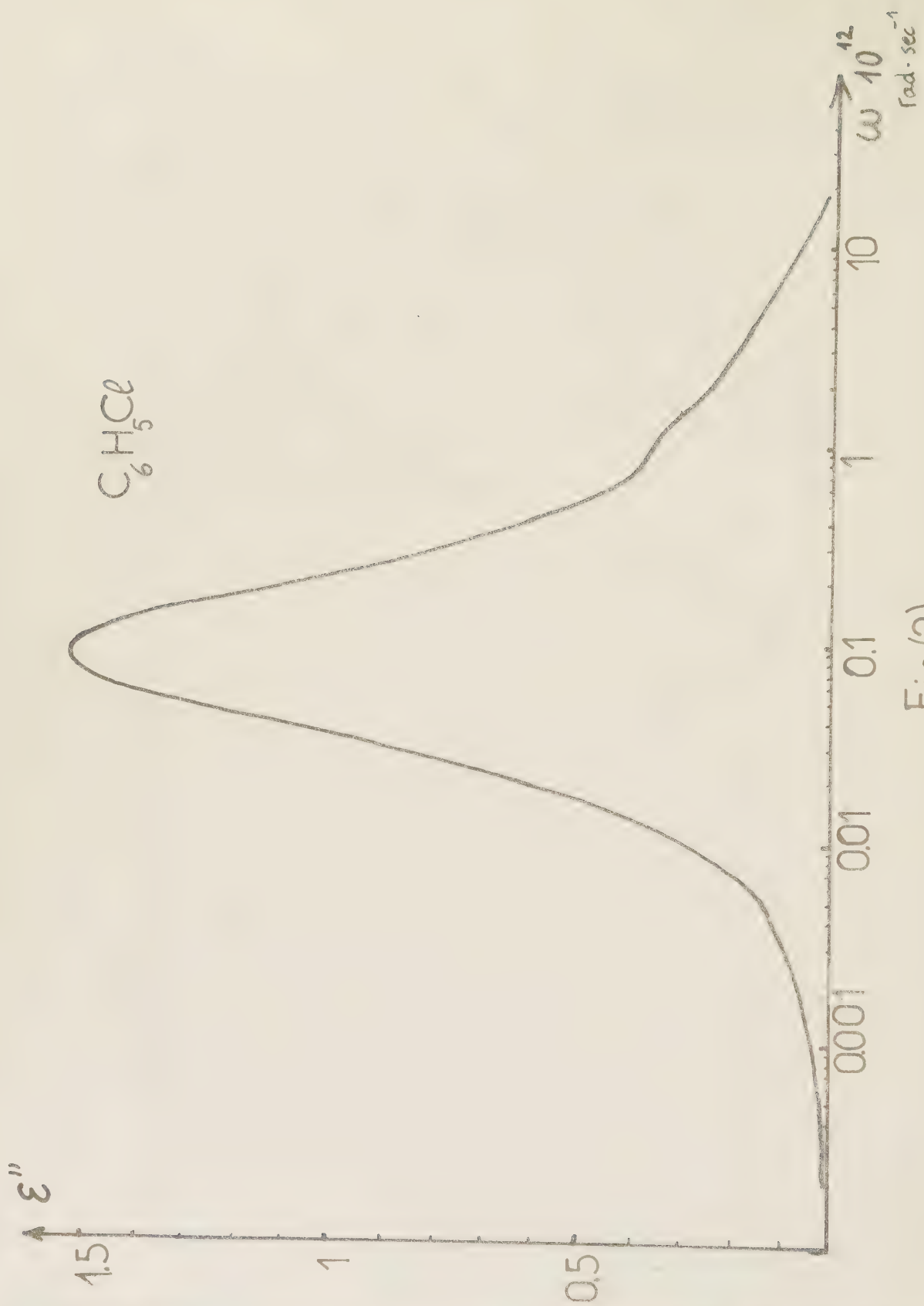
$$F_v(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \frac{3\varepsilon_0}{(\varepsilon_0 - n^2)} \frac{(2\varepsilon_0 + n^2)}{[(\varepsilon' + 2\varepsilon_0)^2 + \varepsilon''^2]} d\omega$$

Les fonctions $F_v(t)$ ainsi calculées sont représentées sur les figures (3) et (4). On voit dans le cas du chloroforme que la décroissance est beaucoup plus lente que celle déduite à partir des formes de raies infra-rouge, confirmant encore que dans celles-ci les effets rotationnels jouent un rôle secondaire par rapport aux processus dissipatifs.



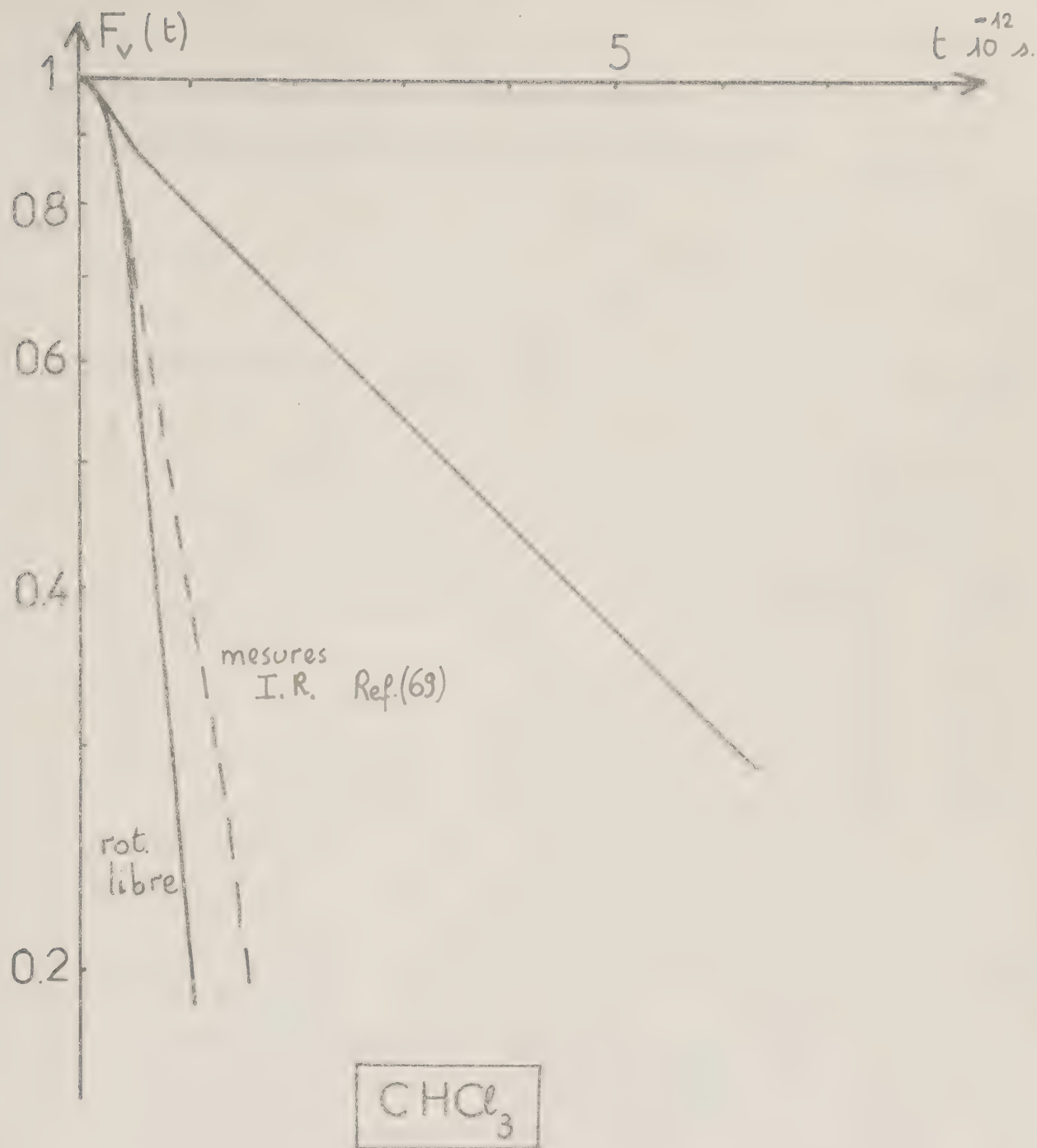
Fig(1)

SPECTRE COMPLET D'ABSORPTION DIPOLAIRE DU CHLOROFORME PUR (TEMP. AMBIANTE)



Fig(2)

SPECTRE COMPLET D'ABSORPTION DIPOLAIRE DU CHLOROBENZENE PUR (TEMP. AMBIANTE)



Fig(3)

FONCTION DE CORRELATION VECTORIELLE, D'ORIGINE PUREMENT ROTATIONNELLE,
 POUR LE CHLOROFORME PUR (A TEMPERATURE AMBIANTE).

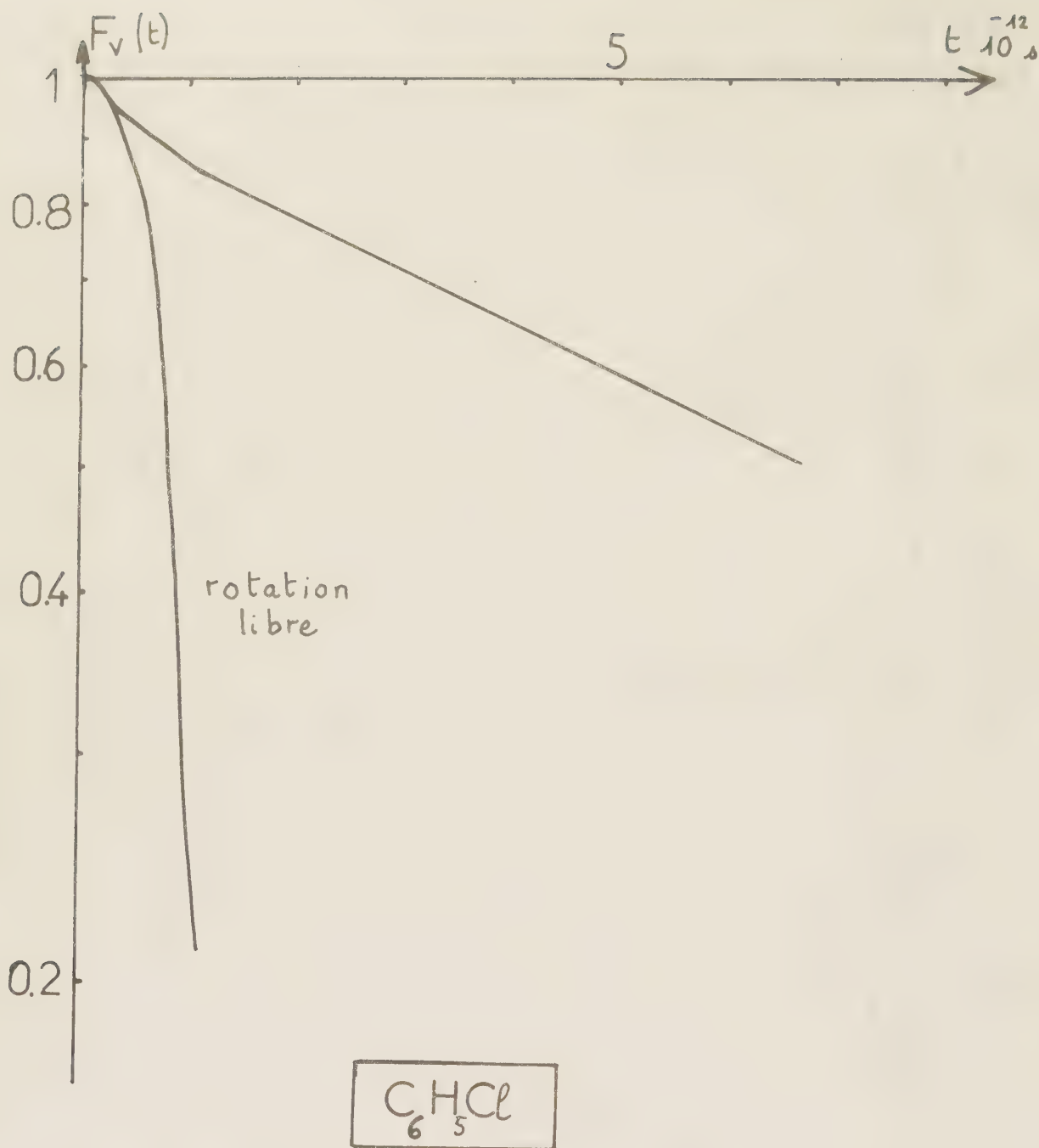


Fig (4)

FONCTION DE CORRELATION VECTORIELLE, D'ORIGINE PUREMENT ROTATIONNELLE.
POUR LE CHLOROBENZENE PUR (A TEMPERATURE AMBIANTE).

METHODES EXPERIMENTALES DE MESURES ENTRE 10^2 ET 10^{13} HZDE LA PERMITTIVITE DES FLUIDES JUSQUE DANS LES CONDITIONS CRITIQUESI - GENERALITES SUR LES CONDITIONS DE MESURES.

Nous décrivons ici les différents ensembles mis au point pour mesurer la permittivité complexe des fluides en fonction de la température , depuis les basses fréquences (quelques Hertz) jusqu'au domaine de l'infra-rouge lointain .

Les conditions expérimentales communes à toutes ces mesures sont les suivantes . Un échantillon du liquide étudié est introduit sous vide dans la cellule de mesures , à basse température . Entre deux mesures , la cellule est chauffée progressivement , le liquide restant toujours en équilibre thermo dynamique avec la vapeur coexistante : on décrit donc une isochore jusqu'à parvenir au point critique , au-delà duquel le fluide devient homogène . Les mesures sont effectuées pendant des périodes de stabilisation de la température , alternativement sur le liquide et sur le gaz . La pression du gaz est mesurée pendant toute la durée de l'expérience de manière à s'assurer qu'elle correspond toujours à la pression de vapeur saturante : en effet , une erreur de remplissage par défaut ou par excès de liquide entraînerait , soit l'évaporation totale , soit la condensation totale avant la température critique . Le contrôle fourni

./...

par la mesure de pression prévient aussi d'une éventuelle décomposition partielle du composé à haute température .

MEASURE ET CONTROLE DE LA TEMPERATURE

Les cellules de mesures ont été conçues pour travailler dans une gamme de température s'étendant de -175°C à $+ 500^{\circ}\text{C}$ avec une régulation de température **meilleure que** $1/10^{\circ}\text{C}$. Cette précision de régulation aurait été tout à fait insuffisante pour l'étude détaillée de phénomènes variant rapidement à l'approche du point critique . Cependant , notre but était essentiellement , d'une part d'étudier la totalité de la courbe d'existence du liquide , d'autre part d'explorer l'apparition éventuelle de discontinuités importantes au point critique . Même avec le contrôle de température relativement grossier adopté , de telles discontinuités n'auraient pu nous échapper .

La régulation thermique est obtenue à l'aide de deux dispositifs indépendants . D'une part une résistance de type Thermocoax, encastrée dans une gorge spiralée , creusée à la surface de la cellule ; un fil de cuivre recuit maté par dessus , achève de réaliser un excellent contact thermique entre la résistance et le corps de la cellule , permettant une régulation précise ; le courant de chauffage est fourni par un régulateur à thyristors à trois actions P.I.D. construit par Serelec . D'autre part , pour les basses températures , on fait circuler un courant d'azote froid à travers un tube de cuivre , lui-même brasé dans une gorge en serpentín à la surface de la cellule . Dans ce cas une régulation précise peut être obtenue en jouant à la fois

sur le débit d'azote froid et sur le courant de chauffage dans la résistance .

La sonde de température commandant la régulation est un thermocouple chromel-alumel toujours placé , non à l'intérieur de la cellule mais dans les parois , inséré dans un conduit radial de sorte que sa soudure reste toujours en contact avec le métal à proximité de la surface interne .

La mesure de la température du fluide est elle-même effectuée séparément à l'aide d'une sonde immergée dans le liquide , soit une sonde à résistance de platine , soit un thermocouple chromel-alumel préalablement étalonné .

ETANCHEITE , PROTECTION CONTRE LA CORROSION .

Le choix des liquides étudiés , dicté par la polarité , la forme simple des molécules et leur stabilité , a souvent conduit à utiliser des composés halogénés . Dans ce cas , une difficulté importante provient de la corrosion aux températures élevées , par ces composés eux-mêmes ou par des traces d'acides halohydriques résultant de leur dégradation . Ceci , joint aux exigences de résistance mécanique à haute température , limite sévèrement le choix possible des matériaux pour la construction des cellules . Après avoir étudié les possibilités offertes par l'alumine frittée , il a fallu renoncer à son emploi en raison des difficultés considérables d'usinage de pièces de grande taille ; cependant , ce matériau a été conservé pour la réalisation de toutes les pièces isolantes en contact avec le fluide , et parfois sous forme de chemises de

protection contre la corrosion plaquée contre les parois internes .

C'est le Monel qui a été retenu pour la construction des corps de cellules et des obturateurs en raison à la fois de sa résistance à la corrosion et de son aptitude particulière au revêtement par dépôt électrolytique de métaux nobles : après quelques heures à haute température , le revêtement diffuse superficiellement dans le Monel , assurant ainsi une adhérence parfaite .

L'étanchéité des obturateurs et des différents raccords est assurée par des contacts métal sur métal du type sphère sur cône , ou tore sur plan , de préférence à l'emploi de joints toriques métalliques qui s'est révélé à l'usage particulièrement délicat et mal adapté aux démontages fréquents . La présence d'un revêtement électrolytique ou d'une feuille d'or au niveau de l'obturation permet d'éviter l'inconvénient des fermetures métal sur métal (soudure d'une pièce contre l'autre après un séjour prolongé à haute température) .

La pression limite d'utilisation des cellules de mesure est de 300 bars , encore que dans la majorité des cas la pression critique des liquides étudiés soit restée en deçà de 80 bars . On s'assure de l'étanchéité rigoureuse d'une cellule avant chaque expérience en y envoyant de l'azote comprimé sous 200 bars . La mesure de pression s'effectue à l'aide d'un capteur à jauges de contraintes et d'un pont d'extensionométrie . Enfin , une sécurité est adaptée sur la cellule , grâce à une pastille d'éclatement .

II - MESURES D'ADMITTANCE AUX BASSES FREQUENCES

Pour étudier la constante diélectrique complexe dans une gamme de fréquences comprises entre 100 Hz et 400 KHz , on mesure la capacité d'un condensateur immergé dans le fluide . Les exigences propres à cette mesure sont les suivantes :

- La capacité résiduelle peut être du même ordre de grandeur que la capacité utile mais ne peut pas être beaucoup plus grande sans préjudice pour la précision des mesures ;

- Le condensateur de mesures doit pouvoir mesurer tantôt le gaz et tantôt le liquide ce qui suppose , soit qu'il y ait deux condensateurs , soit un condensateur mobile ;

- La hauteur du condensateur doit être aussi réduite que possible pour les mêmes raisons d'homogénéité, en égard au gradient de densité macroscopique qui apparaît plusieurs degrés avant la température critique .

Ces impératifs conditionnent en fait le choix du dispositif à adopter . La capacité résiduelle ne peut pas être réduite à volonté , quand ce ne serait que par l'exigence de faire passer un conducteur isolé à travers l'obturateur , de sorte qu'il faut jouer plutôt sur la capacité utile qui sera choisie assez grande , sans pour autant trop rapprocher les armatures . Nous avons adopté un condensateur du type coaxial (Fig 5) constitué par trois armatures cylindriques : une armature centrale à la masse , ($\varnothing$ 32 mm), une armature intermédiaire isolée

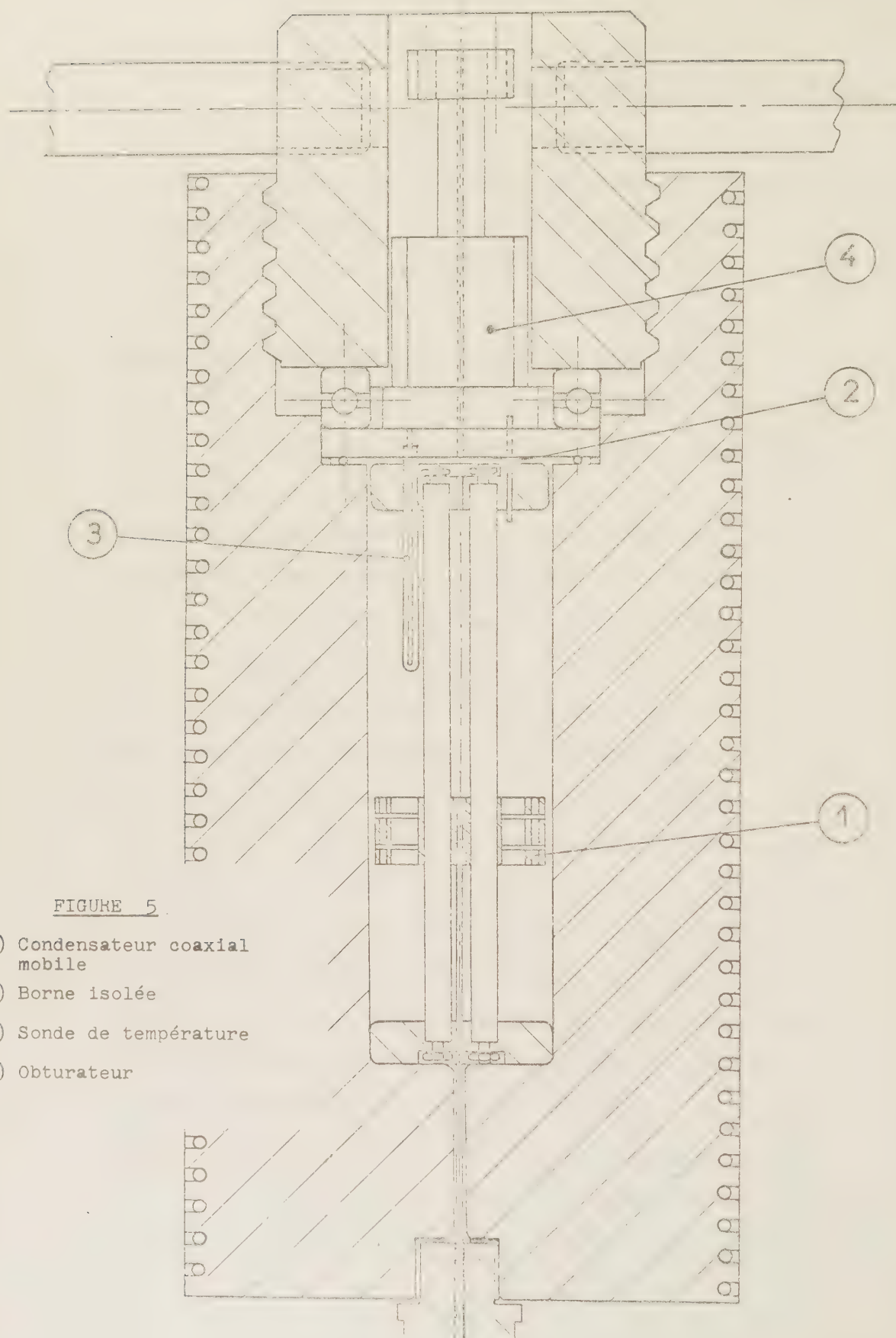


FIGURE 5

- 1) Condensateur coaxial mobile
- 2) Borne isolée
- 3) Sonde de température
- 4) Obturateur

(ϕ int. 35 mm; ϕ ext. 37 mm); et une armature externe à la masse , constituée par les parois de la cellule de mesures (ϕ int. 40 mm) . La hauteur du condensateur est de 15 mm. De la sorte , on obtient une capacité utile de 26,2 pF pour une capacité résiduelle de l'ensemble égale à 16,2 pF.

C'est la solution d'un condensateur mobile qui a été retenue car elle permet d'effectuer la mesure juste en dessous de l'interface liquide-vapeur , ce qui limite les inconvénients du gradient de densité , ceci quel que soit le niveau du liquide dans la cellule (lorsque la densité globale du fluide n'est pas exactement égale à la densité critique , le niveau varie au cours de la montée en température) . Les deux armatures mobiles sont fixées sur un petit chariot en céramique (alumine frittée) , lequel coulisse en s'appuyant sur deux tiges , maintenues en place par des disques de céramique fixés dans le haut et le bas de la cellule . Une petite tige métallique , mue par un dispositif secondaire , assure l'entraînement du chariot sur une course de 120 mm . La mesure en alternance de la constante électrique du liquide et de celle du gaz renseigne accessoirement sur le niveau dans la cellule ; en cas d'excès du liquide , on peut produire une petite fuite à l'aide d'une micro-vanne et envoyer le liquide prélevé dans un petit verin , muni d'un comparateur qui mesure avec précision le volume du prélèvement . Connaissant la quantité initiale du liquide admis , on peut ainsi déterminer et faire varier la densité globale du fluide dans la cellule .

Les autres accessoires sont l'obturateur , le système d'entraînement en translation et les diverses servitudes pour l'admission

- 1) Tige mobile
- 2) Tige filetée et écrou de téflon
- 3) Aimants d'entraînement de l'écrou

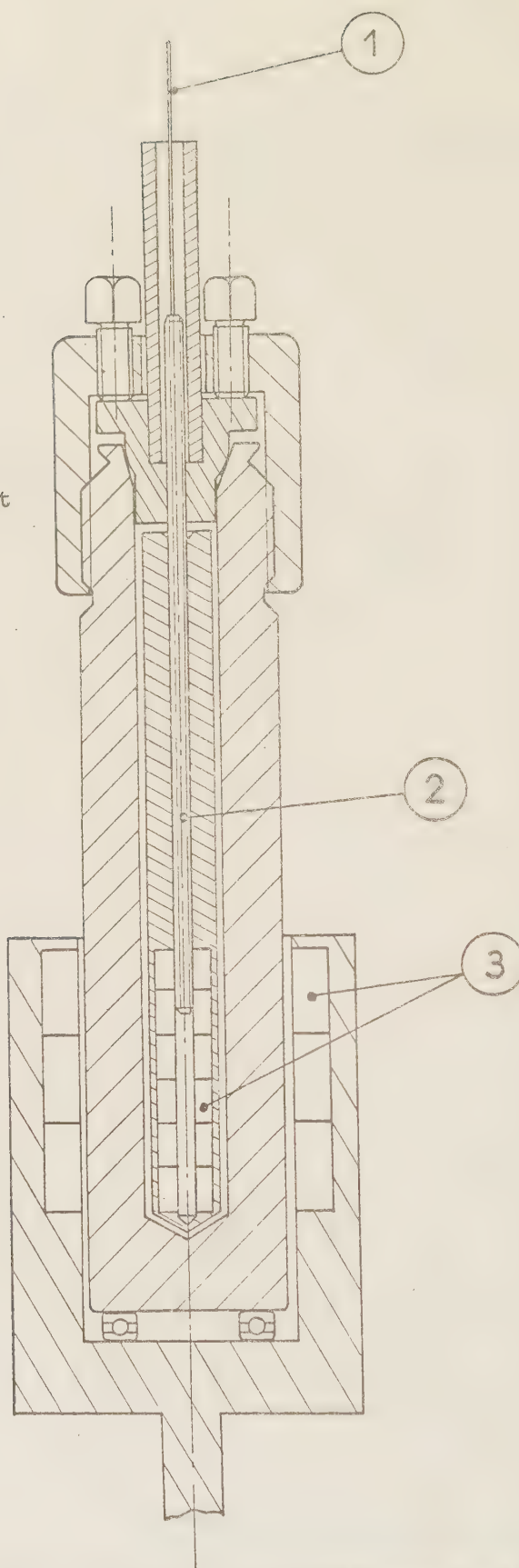


FIGURE 6 : Autoclave secondaire d'entraînement en translation

ou l'éjection du fluide , la mesure de pression et la soupape de sécurité . Sur l'obturateur sont fixés un doigt de gant pour l'insertion de la sonde à résistance de platine , et un passage électrique céramique-métal relié au générateur BF et au pont de mesures .

L'entraînement en translation (Fig. 6) est produit dans un petit autoclave secondaire (prolabo) à l'aide d'une tige filetée et d'un écrou en téflon chargé solidaire d'un aimant . A l'extérieur de cet autoclave est disposé un autre aimant entraînant le premier en rotation par une commande manuelle reliée à un vernier compte-tours.

La mesure de capacité est faite à l'aide d'un pont de Schéring (Général Radio) avec une fréquence de mesure ajustable entre 100 Hz et 400KHz, et dont le principe et le fonctionnement détaillé ont été décrites ailleurs (8).

III - MESURES EN MICROONDES A LA FREQUENCE DE 9.4 GHz

Les mesures aux fréquences élevées pour lesquelles la propagation du champ e.m . doit avoir lieu en guide d'ondes , posent en premier lieu le problème du choix d'une méthode bien adaptée à nos conditions expérimentales : hautes pressions , grand intervalle de températures , large gamme de valeurs de la constante diélectrique . Les méthodes de mesures en cavité résonnante nous ont paru peu appropriées en égard aux variations de la géométrie de cavité dues à la dilatation et à la pression intérieure . Les méthodes de mesures en guide d'ondes à épaisseur constante de l'échantillon ne sont précises que si l'épaisseur de diélectrique peut être ajustée pour chaque mesure à une valeur voisine de $(2K + 1) \lambda_d / 4$. Le moyen le plus commode est alors

d'ajuster la fréquence de mesure à ces conditions , mais on se heurte ici au problème de la transmission à travers la fenêtre microondes haute-pression . Celle-ci est obligatoirement épaisse , et pour ne pas introduire d'impédance de transfert variable , il faut que son épaisseur reste toujours un multiple de $\lambda_{gd}/2$, condition souvent incompatible avec la précédente . Reste la possibilité de mesures à fréquence constante en augmentant continuellement l'épaisseur du liquide par petits incréments, tandis que l'on mesure pour chaque épaisseur le taux d'ondes stationnaires (TOS) correspondant . C'est la méthode que nous avons adoptée en conduisant le calcul de la constante diélectrique , soit suivant la méthode de Poley dans le cas des pertes moyennes ou élevées , soit suivant la méthode de Brot⁽⁸³⁾ , plus précise dans le cas des valeurs faibles de ϵ'' ($\epsilon'' < 0,6$).

Le montage de mesures comprend un klystron à fréquence ajustable de 8,1 GHz à 12,4 GHz (Varian X13) , une ligne à sens unique et un atténuateur, puis une transition permettant de passer progressivement du mode TE_{10} au mode TE_{11} en guide cylindrique . La ligne de mesure et les composants en aval , guide , fenêtre et cavité de mesures limitée par le piston de court-circuit , sont en guide cylindrique . Cette géométrie est mieux adaptée à la réalisation des composants haute-pression , et sa principale limitation : une bande passante plus étroite, est sans inconvénient pour nos mesures à fréquence quasi-fixe (entre 9,1 et 9,7 GHz). Il s'avère en effet qu'un ajustement progressif de la fréquence est nécessaire quand la température varie beaucoup , car son effet sur la constante diélectrique de la fenêtre microondes en alumine frittée produirait une légère désadaptation .

La cellule est représentée sur la figure 7 : l'obturateur (1) réalise un assemblage étanche du guide externe (2), de la fenêtre microondes (3), et du guide intérieur (4) dans lequel pénètre le fluide. La fenêtre elle-même est formée d'une pastille épaisse d'alumine fritté brasée dans une bride en titane ; son épaisseur diélectrique correspond à $3/2\lambda_{gd}$. Lorsque l'obturateur est monté, le guide d'ondes intérieur baigne entièrement dans le fluide ; la géométrie du piston de court-circuit (5) a été conçue pour permettre une circulation facile du fluide, un faible écran thermique entre la cavité de mesures et son environnement, et un guidage maintenant sa face parallèle à la fenêtre microondes.

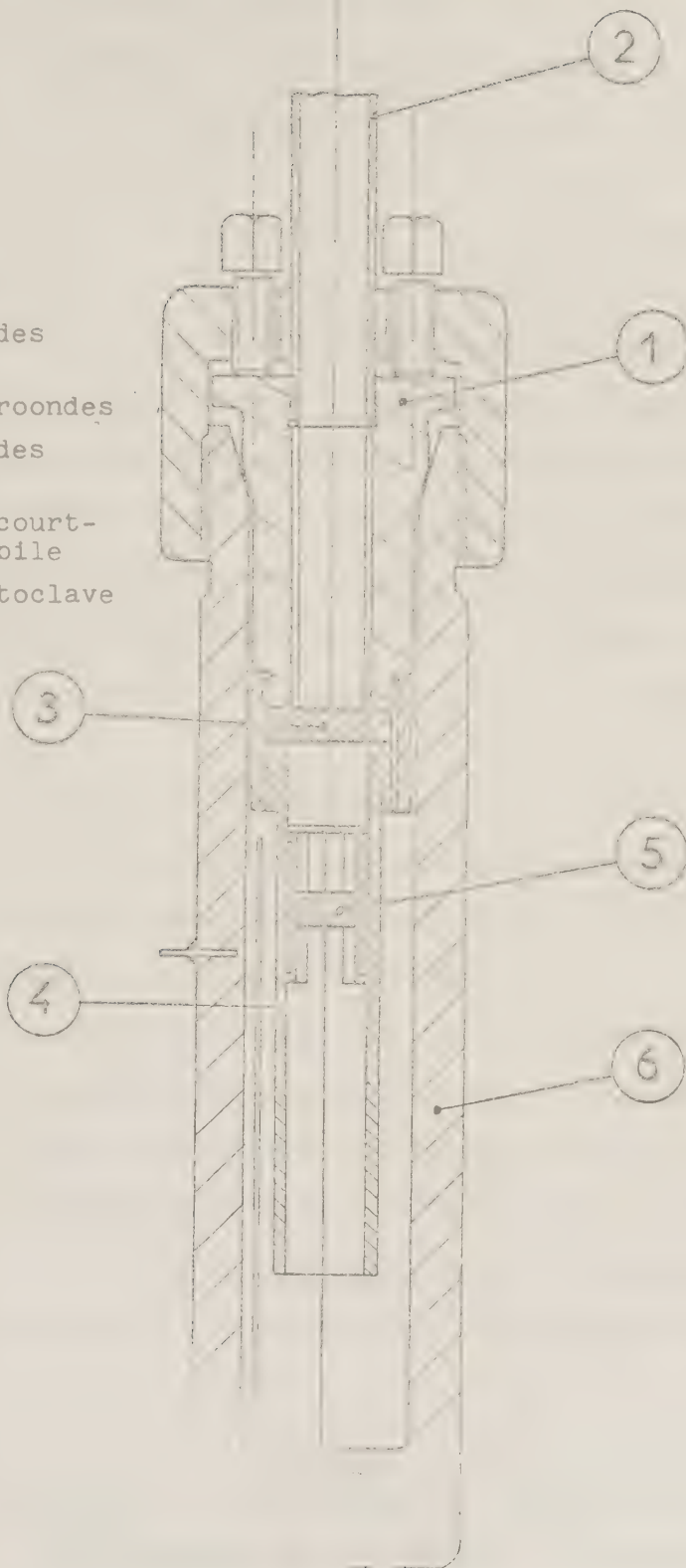
Le corps (6) de la cellule est cylindrique, avec dans le fond les aménagements nécessaires au passage de la sonde de température, de la tige d'entraînement du piston, et des servitudes de remplissage et de vidange déjà mentionnées. Le dispositif d'entraînement en translation est le même que celui décrit plus haut pour les mesures aux basses fréquences. Il permet d'effectuer les déplacements du piston par petits incréments de 0,1 mm ; en pratique le pas était le plus souvent de 0,5mm entre deux mesures du TOS.

L'ensemble depuis le Klystron jusqu'au dispositif d'entraînement, est entièrement monté sur un banc d'inclinaison variable. Le remplissage s'effectue en position verticale, puis l'ensemble est incliné jusqu'à faire un angle d'environ $\pm 20^\circ$ avec l'horizontale, selon que la mesure porte sur le liquide ou sur la vapeur ; cette manipulation est rendue indispensable par l'apparition

du gradient de densité dans l'échantillon plusieurs degrés avant la température critique , dont l'effet est d'autant plus important que les mesures portent ici sur des épaisseurs de liquide allant jusqu'à $5 \text{ à } 7 \frac{\lambda_{\text{gd}}}{2}$, soit environ 70 mm , dans un guide de 23,5mm de diamètre . On peut s'assurer que , dans ces conditions , il n'y a plus de gradient de densité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon : l'espacement entre longueurs résonnantes reste constant (ϵ' ne dépend pas de l'épaisseur) , et une série de petits prélèvements successifs de liquide reste sans effet sur cet espacement , tant qu'il reste suffisamment de liquide pour remplir le guide d'ondes .

La précision des mesures dépend essentiellement de la valeur de l'absorption diélectrique . Si l'absorption est moyenne ou forte ($\epsilon'' < 0,8$) , les oscillations du TOS pour des épaisseurs croissantes s'atténuent rapidement , on ne dispose que de deux ou trois pics (épaisseurs résonnantes) pour la détermination de ϵ' et l'erreur totale est de l'ordre de 5% ; la détermination de ϵ'' se fait à l'aide de la valeur asymptotique du TOS pour des épaisseurs infinies , atteinte assez rapidement et avec une bonne précision ; l'erreur totale sur ϵ'' est alors de l'ordre de 5% . Dans un autre cas limite pour lequel l'absorption est faible , et c'est le plus souvent le cas dès que l'on élève la température pour les liquides non associés que nous avons étudiés , on dispose de nombreuses épaisseurs résonnantes pour la détermination précise de ϵ' : l'erreur est alors inférieure à 2% . Le calcul de ϵ'' fait appel aux épaisseurs non résonnantes correspondant à des minimums assez bas dans le diagramme du TOS ; dès lors l'atténuation propre aux parois et à la fenêtre n'est plus négligeable : le TOS à vide est généralement compris entre 0,01 et 0,025 . Correction faite pour cette erreur systématique , et en prenant

- 1) Obturateur
- 2) Guide d'ondes extérieur
- 3) Hublot microondes
- 4) Guide d'ondes intérieur
- 5) Piston de court-circuit mobile
- 6) Corps d'autoclave



opérations microondes à 9,4 GHz

la moyenne des valeurs fournies par 4 à 5 minimums consécutifs ,
on parvient à réduire suffisamment l'erreur sur ϵ'' : elle est
de l'ordre de 7% pour $\epsilon'' \geq 0,2$ et de 12% pour $\epsilon'' \leq 0,1$.

IV - MESURES EN INFRA-ROUGE LOINTAIN

L'étude des liquides dans l'infra-rouge lointain est
beaucoup plus récente que les études diélectriques et apporte une
contribution originale à la détermination expérimentale des mouvements
angulaires (84,85,86) . On atteint pour ces fréquences du champ e.m.,
dans les liquides froids , les mouvements oscillatoires rapides de
faible amplitude , ou dans les liquides chauds , les mouvements de
rotation presque libre.

En collaboration avec Madame I.Darmon , nous avons
adapté une nouvelle cellule de mesures sur un interféromètre de
Michelson à transformée de Fourier , du type NPL Grubb-Parsons , dont
(87)
le principe a été décrit ailleurs en détail . La source est le fond
continu d'une lampe à vapeur de mercure (Phillips type HPK 125)
et le détecteur une cellule de Golay UNICAM à fenêtre de quartz .
Le signal est modulé par un "chopper" à 17 Hz pour permettre une
détection synchrone (amplificateur PAR) . L'interférogramme ainsi
obtenu est enregistré sur bande perforée puis traité sur ordinateur
pour restituer le spectre en effectuant sa transformée de Fourier
inverse.

Le principe de la mesure est simple : la cellule
de mesures est interposée à la sortie de l'interféromètre , en
amont du détecteur , le faisceau étant focalisé sur l'échantillon ,

puis repris , à l'aide d'un ensemble de lentilles en TPX , matériau particulièrement transparent dans l'I.R. lointain . Une première mesure sert de référence , la cellule étant vide , puis une nouvelle mesure est effectuée dans les mêmes conditions , avec l'échantillon . Le rapport des intensités d'absorption entre les deux mesures permet de calculer le spectre du coefficient d'absorption α (relié à l'absorption diélectrique par la relation $\alpha = \omega \epsilon'' / nc$), pour des fréquences comprises entre 8 cm^{-1} et 250 cm^{-1} (longueurs d'ondes 1200μ à 40μ) . Afin de balayer sans discontinuité cette gamme de fréquences assez large , il est nécessaire de reproduire l'expérience avec des séparatrices d'épaisseurs différentes ; cet impératif permet accessoirement un contrôle des valeurs obtenues lorsque les fréquences explorées se recoupent . Nous avons utilisé des séparatrices de 125,80,50, 25 et 12μ .

L'ensemble du dispositif de mesure est représenté sur la figure 8 ; la cellule et son socle sont disposés dans une enceinte sous vide reliée à l'interféromètre . Le socle comprend un verin qui permet un déplacement vertical de la cellule de 35 mm. exactement ; tandis qu'un guidage hélicoïdal la fait tourner de 90° , en sorte que le trajet optique du faisceau se trouve passer à volonté dans la moitié inférieure de la cellule , à travers le liquide , ou dans la moitié supérieure à travers le gaz . La fixation des embases optiques dans le corps de cellule est obtenue par le serrage de joints toriques à section trapézoïdale (Figure 9) . Pour des températures n'excédant pas 300° C , on utilise des joints en téflon chargé au bronze , tandis que pour des températures supérieures , on

./...

choisit des joints en argent . L'obturateur assure le passage de la sonde de température et d'un conduit pour la circulation du fluide . Les embases optiques supportent les fenêtres en quartz ou en silicium , d'épaisseur 2,5mm ; l'étanchéité est obtenue par un double couteau appuyant sur un joint plat en or ; le diamètre utile de ces fenêtres est de 6mm . Il faut noter que la très grande absorption du quartz lorsque la température augmente rend les mesures plus difficiles au-dessus de 150° C.

Les insuffisances actuelles de cette méthode résident d'une part dans l'information fournie , qui ne concerne que l'absorption mais non l'indice de refraction , d'autre part dans sa limitation vers les fréquences les plus basses , à cause de la faible émissivité de la source et du manque de sensibilité du détecteur . L'emploi d'un nouveau type de détecteur peut pallier à ce deuxième inconvénient en étendant les mesures jusqu'à 2 cm^{-1} .

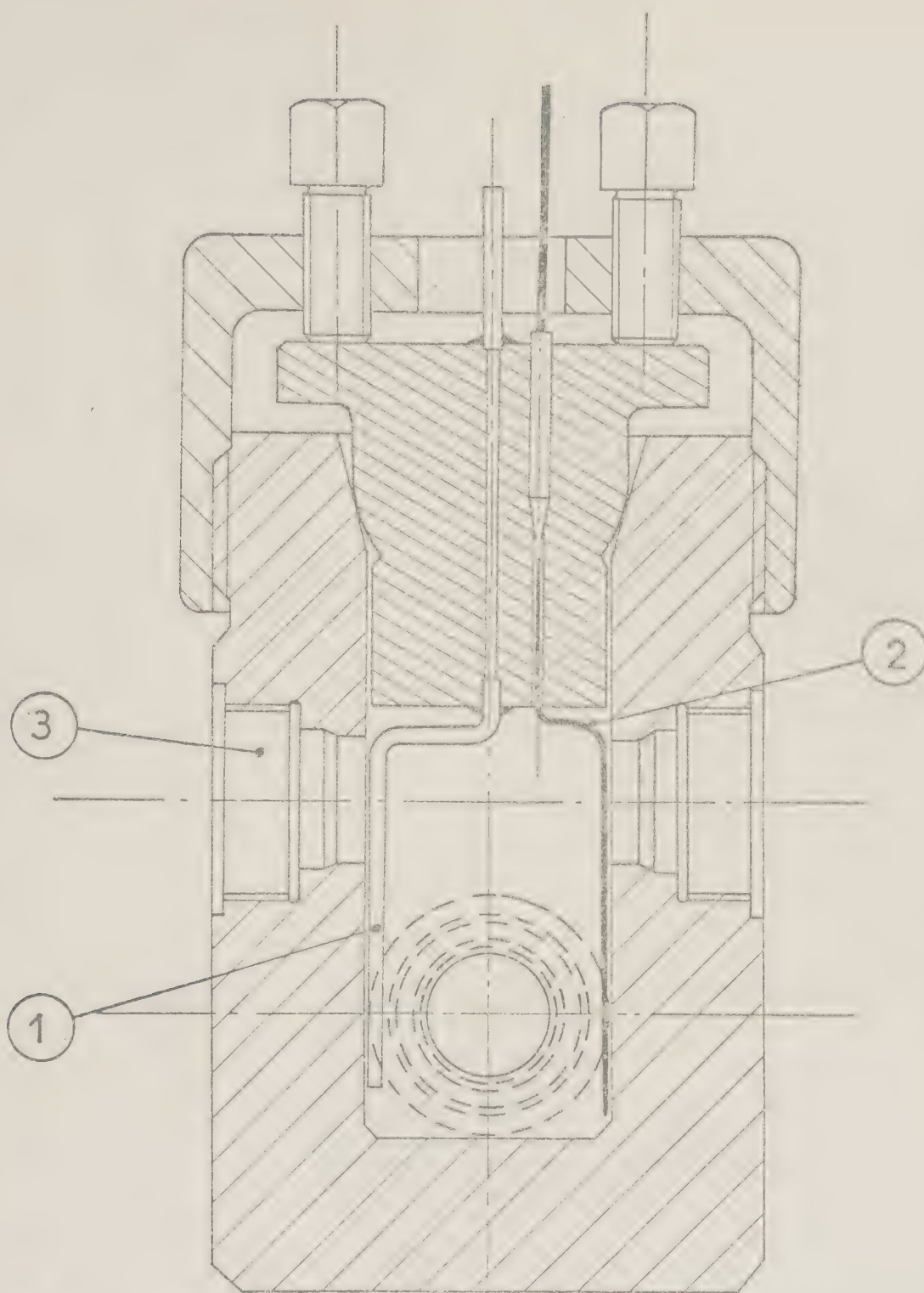


FIGURE 8 : Cellule de mesures pour l'infra-rouge lointain.

- 1) Admission des fluides
- 2) Sonde de température
- 3) Logements des embases optiques

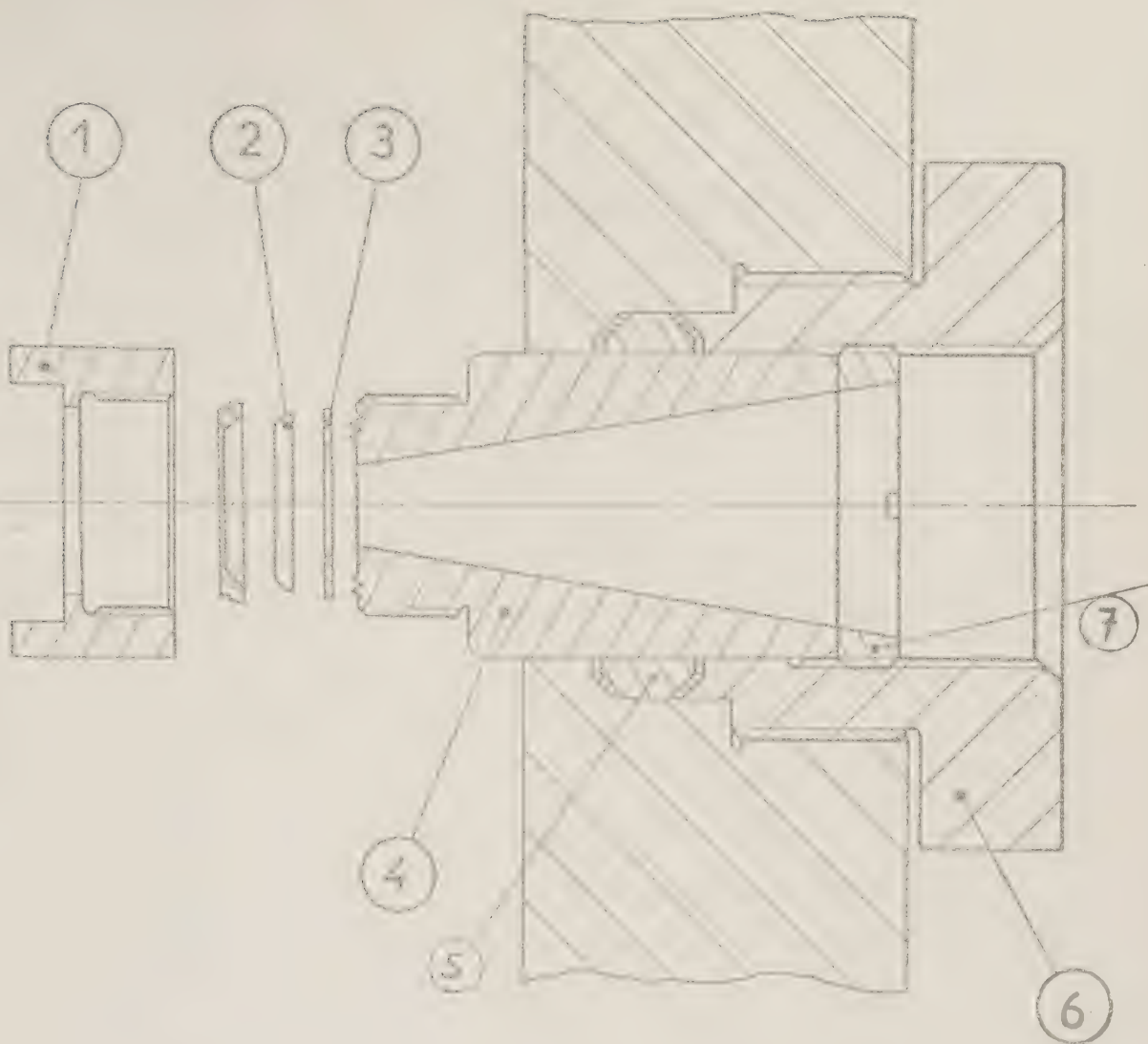


FIGURE 9 : Cellule de mesures pour l'infra-rouge lointain ,
montage des embases optiques.

- 1) Tête de serrage
- 2) Lame de quartz
- 3) Joint plat
- 4) Embase
- 5) Joint torique trapézoïdal
- 6) Bague d'appui
- 7) Vis de serrage

CHAPITRE III

LA POLARISATION STATIQUE DE QUELQUES MOLECULES ORIENTABLES PRIS U'AU POINT CRITIQUE

I. INTRODUCTION

La mesure de la constante diélectrique statique répond à une double exigence :

1) Connaître l'évolution des corrélations angulaires , généralement faibles , telles que celles mesurées par le facteur de corrélation g de Kirkwood , tout au long de la courbe de coexistence et plus particulièrement à l'approche du point critique .

L'intérêt ne réside pas seulement dans la variation de température , assez étendue , ainsi produite : l'évolution corrélative de la densité joue un rôle déterminant dans les mécanismes réorientationnels , et la modification progressive qui est ainsi apportée à l'environnement local se fait sans apport de molécules étrangères , contrairement au cas des études classiques par dilution dans des solvants non polaires variés.

En outre la question était ouverte d'un éventuel renforcement des corrélations angulaires à l'approche du point critique , analogue orientationnel des longues corrélations positionnelles **associées** aux phénomènes critiques .

2) Connaître la limite vers les basses fréquences de la constante diélectrique , ϵ_0 , à toutes les températures , en vue du calcul ultérieur de la fréquence critique de relaxation à partir des mesures en hyperfréquences .

L'objet de cette étude se limite dans un premier temps à des liquides non associés par liaison hydrogène et constitués de molécules simples de géométries diverses . Cependant , nous avons voulu comparer nos résultats expérimentaux avec des mesures antérieures sur un large intervalle de températures , afin de nous assurer de la valeur de notre dispositif expérimental . Les alcools étaient particulièrement indiqués à cette fin car ils sont remarquablement stables à haute température , et surtout , ils ont fait l'objet d'une étude récente très complète par W.Dannhaüser et L.Bahe (89).

II. PRESENTATION DES RESULTATS

1) ALCOOLS

Les mesures ont porté sur le butanol et le propanol , depuis la température ambiante jusqu'à quelques degrés au-delà de la température critique . Nos résultats concordent avec ceux obtenus par W.Dannhaüser et Coll., lesquels s'arrêtent 10 à 15° C avant la température critique .

Au-delà de 270° pour le butanol ($T_c = 289,5^\circ\text{C}$) et de 230° pour le propanol ($T_c = 264^\circ\text{C}$), la constante diélectrique que nous observons continue de décroître , et cette décroissance se poursuit régulièrement jusqu'à la température critique , pour laquelle on rejoint progressivement la constante diélectrique de la vapeur qui a augmenté corrélativement .

Nos résultats pour le butanol à haute température en phases liquide et gaz dense sont représentés sur la Figure (10) , sur laquelle nous avons porté également les valeurs de ϵ_0 déduites de la formule de Onsager .

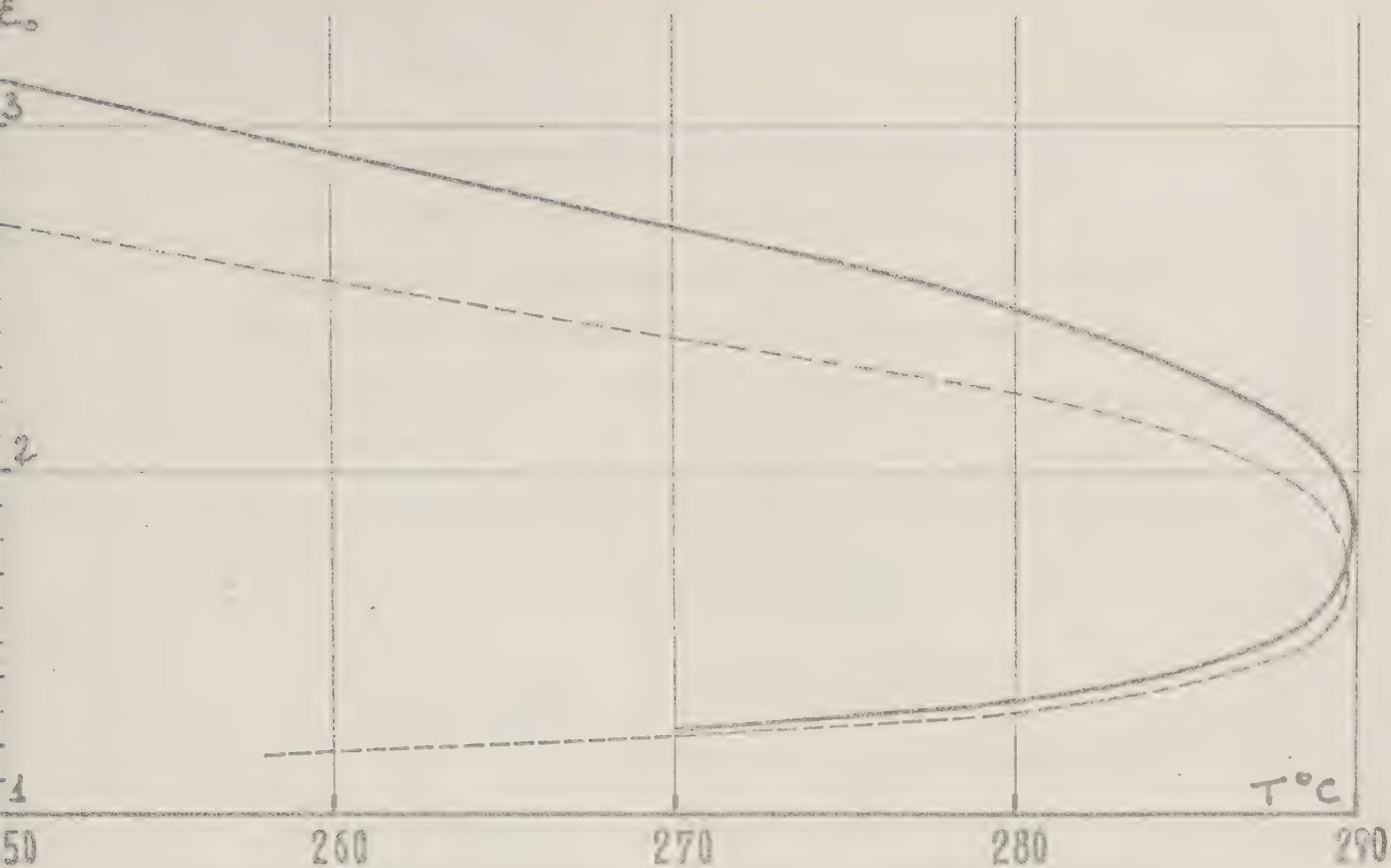


FIGURE 10 : BUTANOL A HAUTE TEMPERATURE

— Courbe expérimentale

----- Formule de Onsager

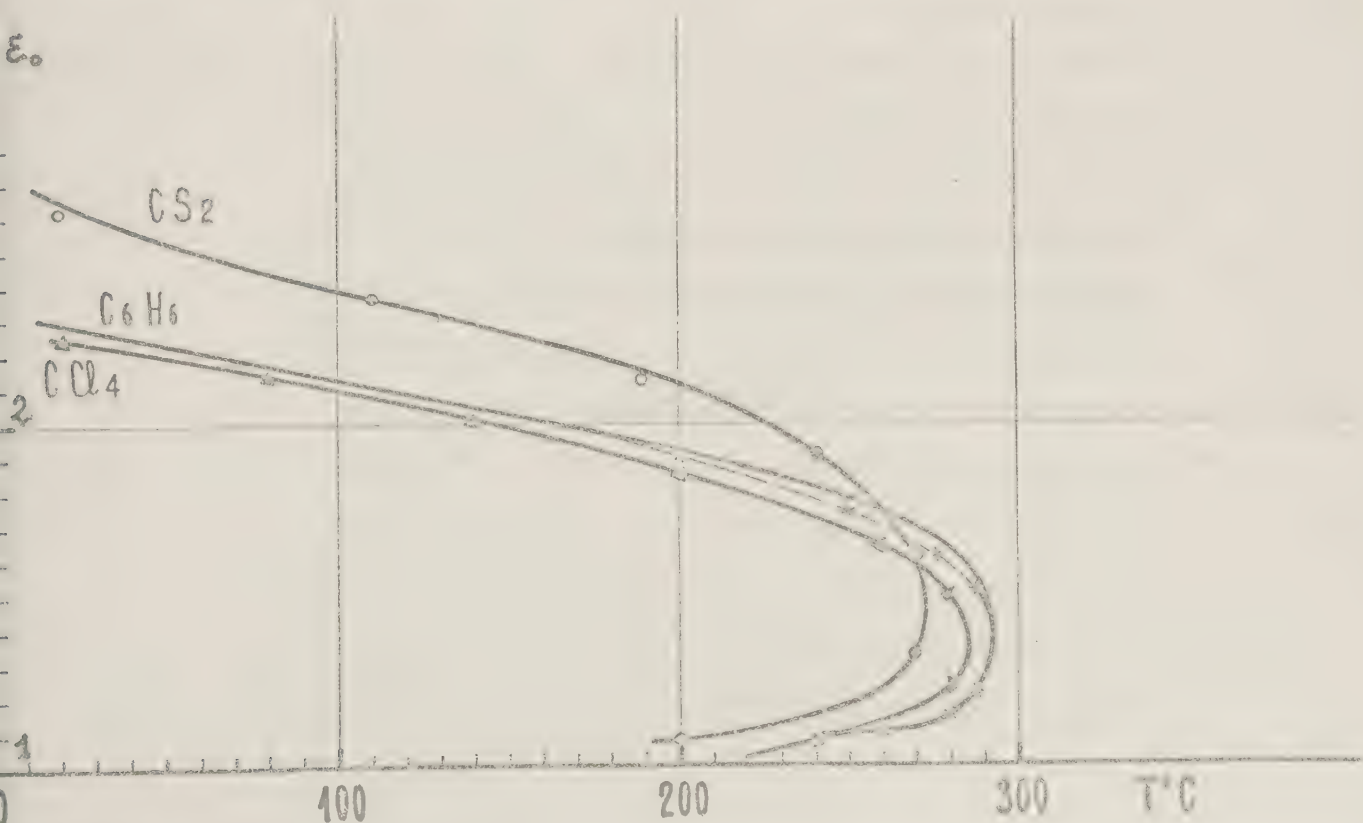


FIGURE 11 : LIQUIDES NON POLAIRES

— Courbes expérimentales

-o-o- x Formule de Clausius-Mossotti

On constate que les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs calculées dans toute la région liquide et pour les densités élevées de la phase vapeur . Ceci est dû , comme il est bien connu , au caractère associé par liaison hydrogène des alcools . Des interprétations théoriques semi-quantitatives du phénomène ont pu être données (83, 91, 92) . La permanence de l'effet des liaisons hydrogène jusque dans la région critique est en accord avec les observations par R.M.N. de Smith et Powles (93).

2) MOLECULES NON POLAIRES

Surtout en tant que test de notre appareillage , nous avons également mesuré les constantes diélectriques jusqu'au point critique de certains liquides non polaires . La figure 11 montre les résultats obtenus pour le benzène , le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone . Si l'on admet que la formule de Clausius-Mosotti (94) est correcte jusqu'au point critique , l'accord à une température déterminée entre la valeur calculée par cette formule et la valeur mesurée constitue un bon test de la précision de nos mesures . Cette vérification est précieuse car il est très difficile par ailleurs d'évaluer l'incertitude sur les mesures , variable avec la température . De fait , l'écart entre les valeurs mesurées et les courbes de Clausius Mossotti semble bien caractéristique de l'erreur possible . On constate que cet écart est négligeable dans le cas de CS_2 et de CCl_4 . Dans le cas du benzène , il existe un écart relativement faible à haute température (courbe en tirets sur la figure 11) qui peut provenir d'une insuffisance dans la correction de capacité résiduelle , laquelle est toujours approchée,

car elle exige des mesures avec la cellule vide , donc un cycle de mesures indépendant de celui comportant le liquide étudié . L'erreur reste inférieure à 1,5 % jusqu'à 50° C avant T_c , puis atteint 2% environ 10° C avant T_c et jusqu'à 3% dans la région critique .

3) LIQUIDES POLAIRES NON ASSOCIES

Nos résultats sont présentés sur la figure 12 :

a) DERIVES DU BENZENE

Le fluorobenzène et le chlorobenzène présentent un intérêt particulier en vue de l'étude ultérieure de la relaxation diélectrique , ayant déjà été étudiés en RMN jusqu'au point critique par J.Powles et Coll (95).

Dans les deux cas , une légère décomposition apparaît après un séjour prolongé à la température critique , dont l'effet reste négligeable sur la constante diélectrique , comme l'ont montré les mesures complémentaires effectuées pendant le refroidissement . La décomposition ne devient notable que 50°C environ au-delà du point critique , avec formation de goudrons noirs et d'acides halohydriques .

b) DERIVES DU METHANE

Dans le choix de molécules polaires de forme approximativement sphérique , on est sévèrement limité par l'instabilité à haute température de la plupart des composés .

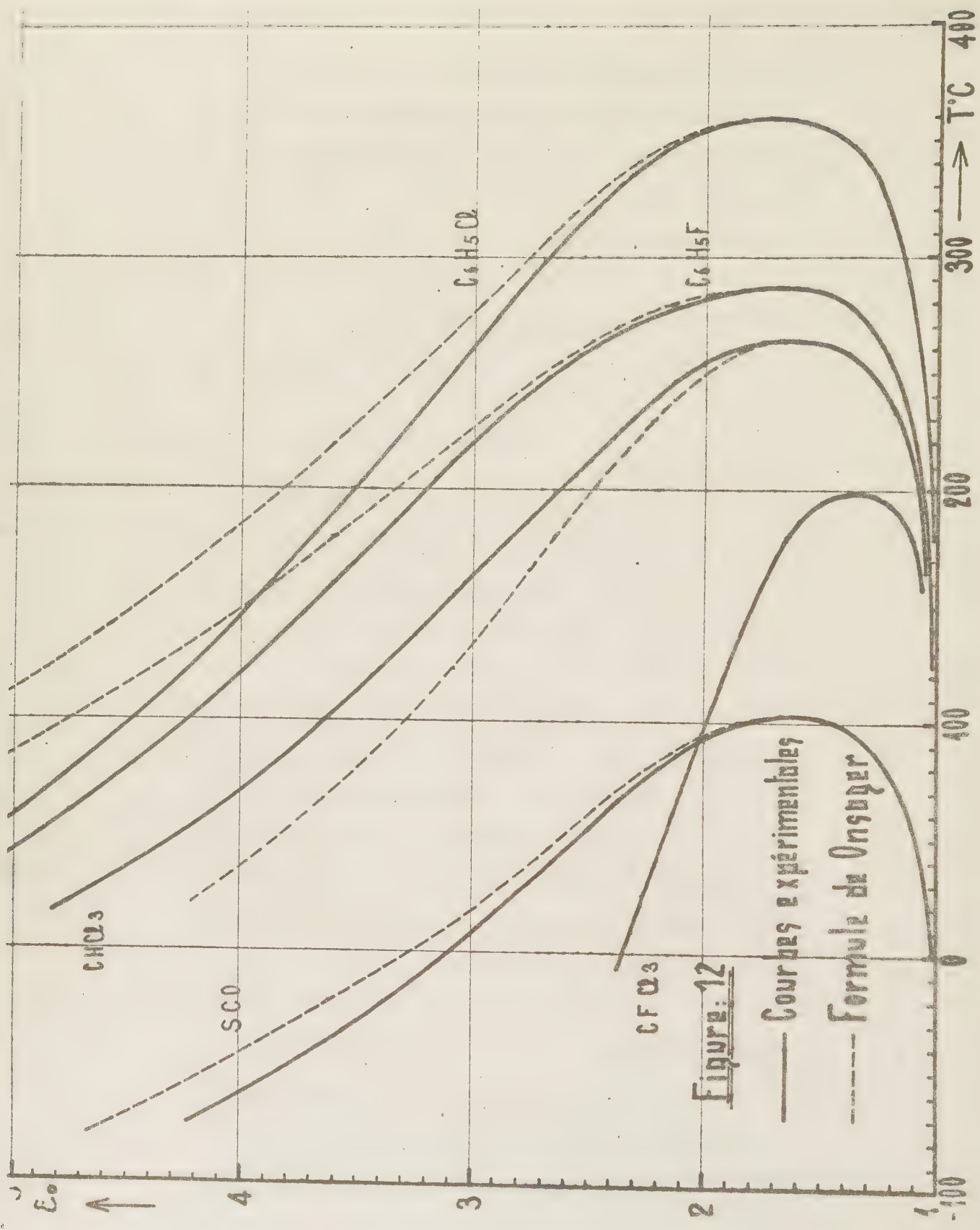


Figure: 12

— Courbes expérimentales
 --- Formule de Onsager

Seuls quelques dérivés du méthane peuvent être retenus , à l'exclusion de dérivés à la fois méthylés et halogénés qui forment rapidement les acides halohydriques correspondants .

Nous avons étudié le trichlorofluorométhane et le chloroforme . Le premier poss. de malheureusement un moment dipolaire faible et assez mal déterminé ($0,45 \pm 0,05$ D) , ce qui rend difficile la comparaison avec les prédictions théoriques .

Le chloroforme s'est révélé stable sur la presque totalité du domaine de température , mais les mesures à l'approche de T_c (263° C) sont faussées par l'apparition d'acide chlorhydrique . La figure 12 présente les résultats , en assez bon accord avec ceux de la littérature : au delà de 250° C , la constante diélectrique est légèrement surestimée.

c) SULFURE DE CARBONYLE

Quoique très corrosif , ce composé est stable jusqu'à sa température critique (105° C) et les mesures ont pu être conduites sans difficulté.

III. LES LIQ. POLAIRES NON ASSOCIÉS . ANALYSE ET COMMENTAIRE

1) CARACTERISTIQUES GENERALES

La première caractéristique du comportement de $\epsilon_o(T)$ est sa continuité dans la région critique , lorsque l'on passe du liquide au gaz dense en décrivant la courbe de coexistence . De plus , pour tous les liquides étudiés (sauf les alcools) la forme de la courbe expérimentale $\epsilon_o(T)$ correspond assez bien à celle

que l'on déduit des densités par la formule de Onsager (94) .

Cette constatation est en accord avec des mesures antérieurement publiées portant sur d'autres composés , dont les plus précises sont sans doute celles de Maass (96) sur le propylène et l'éther méthylique , encore que le léger effet d'hystérésis observé par cet auteur au-delà du point critique n'apparaisse pas clairement ici. Les mesures de Eversheim (97) sur le chloroéthane et l'éther éthylique , plus anciennes , font état d'une chute abrupte de la constante diélectrique à l'approche du point critique , qui est certainement attribuable à l'effet du gradient de densité dans les échantillons étudiés par Eversheim. En effet , lorsque le condensateur de mesure est localisé juste au dessous du ménisque de séparation liquide -vapeur , la courbe prend une forme arrondie sans discontinuité , en accord avec l'évolution des densités orthobariques . Les mesures de Benson (98) sur l'éthanol laissent prévoir une forme de courbe analogue à celle que nous avons obtenue dans la région critique.

2) EVOLUTION DU FACTEUR DE CORRELATION

Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats , il faut maintenant reporter son attention sur le léger écart mentionné plus haut entre les valeurs expérimentales et celles déduites de la formule de Onsager .

Le modèle adopté par Onsager est bien connu , ainsi que les deux approximations essentielles sur lesquelles il repose : la molécule polaire est traitée comme un dipôle ponctuel au centre d'une cavité sphérique , et on néglige l'effet des interactions à courte distance avec les molécules voisines . En conséquence , il

./...

est naturel d'attribuer l'écart expérimental observé dans certains cas , soit à la géométrie réelle de la molécule qui diffère d'une sphère , soit à l'effet d'interactions à courte distance ayant un effet directionnel (elles-mêmes liées à la géométrie de la molécule).

La théorie de Kirkwood permet de tenir compte de ces effets . Nous l'adopterons sous la forme que lui a donnée Fröhlich (94) :

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 (\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N g \mu^2}{9 KT} \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

dans laquelle g est un paramètre de corrélation intermoléculaire . Cette formule se réduit à celle d'Onsager quand $g = 1$. Dans nos calculs , nous l'avons utilisée en prenant pour μ le moment dipolaire mesuré dans le gaz dilué ; pour ρ , les données orthobariques de la littérature , et précisément à l'approche du point critique celles fournies par des abaques en fonction de $(T_c - T)^{1/3}$; pour ϵ_∞ on a calculé les valeurs de n^2 par la formule de Lorentz (99) en fonction de la densité , puis on a pris $\epsilon_\infty = 1,05 n^2$ pour tenir compte de la polarisation atomique .

Pour interpréter les résultats , nous examinons donc l'évolution du facteur de corrélation g tel qu'il se déduit de nos valeurs expérimentales par la formule (1) . Afin de faciliter la comparaison entre les différents composés , nous avons adopté la représentation en températures réduites

$T_r = (T - T_f) / (T_c - T_f)$ qui situe une température déterminée T par rapport à l'ensemble du domaine d'existence du liquide, depuis la température de fusion T_f jusqu'à la température critique T_c (100). L'évolution de g en fonction de T_r est reportée sur la figure 13.

On vérifie que g est assez voisin de l'unité en phase liquide, et égal à l'unité pour toutes les densités de la phase vapeur. On considère en général que ces molécules ne forment pas d'associations intermoléculaires, ou que, si celles-ci existent, elles sont très faibles. Il faut donc chercher l'origine du faible écart de g par rapport à l'unité dans la non-applicabilité du modèle d'Onsager de la cavité sphérique. C'est ce qu'ont fait récemment, après d'autres auteurs, Weisbecker et Barriol (101). Ces derniers introduisent une anisotropie de forme des molécules, ainsi qu'une anisotropie de leur polarisabilité. Ils montrent de plus que l'influence de ce dernier facteur est le plus souvent négligeable, et aboutissent alors à la formule théorique suivante :

$$g = 1 / (1 - \lambda \xi) \quad (2)$$

$$\text{où} \quad \lambda = \frac{3 (\epsilon_0 - 1)}{2 \epsilon_0 + 1} \quad (3)$$

et où ξ est un paramètre représentant l'anisotropie de forme. Si on approxime la molécule par un ellipsoïde de révolution (dont l'axe est co-linéaire au moment dipolaire), on a :

$$\xi = \frac{a}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)^{3/2} (s + 1)} - \frac{1}{3} \quad (4)$$

où a est égal au rapport du grand axe à l'un des petits axes de l'ellipsoïde .

Weisbecker et Barriol pensent qu'il est aléatoire de chercher à déduire la forme de la cavité (donc ξ) de la géométrie de la molécule . Ils considèrent donc ξ comme un paramètre empirique déterminé à posteriori . Les succès des théories du "close packing " pour prédire ou au moins expliquer les structures cristallines permet pourtant de penser que la notion de géométrie stérique d'une molécule n'est pas dénuée de sens . Nous avons donc déterminé ξ à partir de la mesure de a effectuée sur des modèles moléculaires * .

TABLEAU II

Composé	a	ξ	$\mu (x10^{-18})_{\alpha}$	ϵ_{∞}
<chem>C6H5F</chem>	2	- 0,160	1,58	2,25
<chem>C6H5Cl</chem>	2,1	- 0,168	1,69	2,35
<chem>CHCl3</chem>	0,7	0,095	1,01	2,31
<chem>CFCl3</chem>	0,8	0,057	0,45	2,05
<chem>SCO</chem>	2	- 0,160	0,71	2,22

* Dans le cas où l'ellipsoïde n'est pas de révolution autour du moment dipolaire, nous avons pris la moyenne géométrique des deux axes perpendiculaires à celui-ci pour calculer a (cas de C6H5F et C6H5Cl).

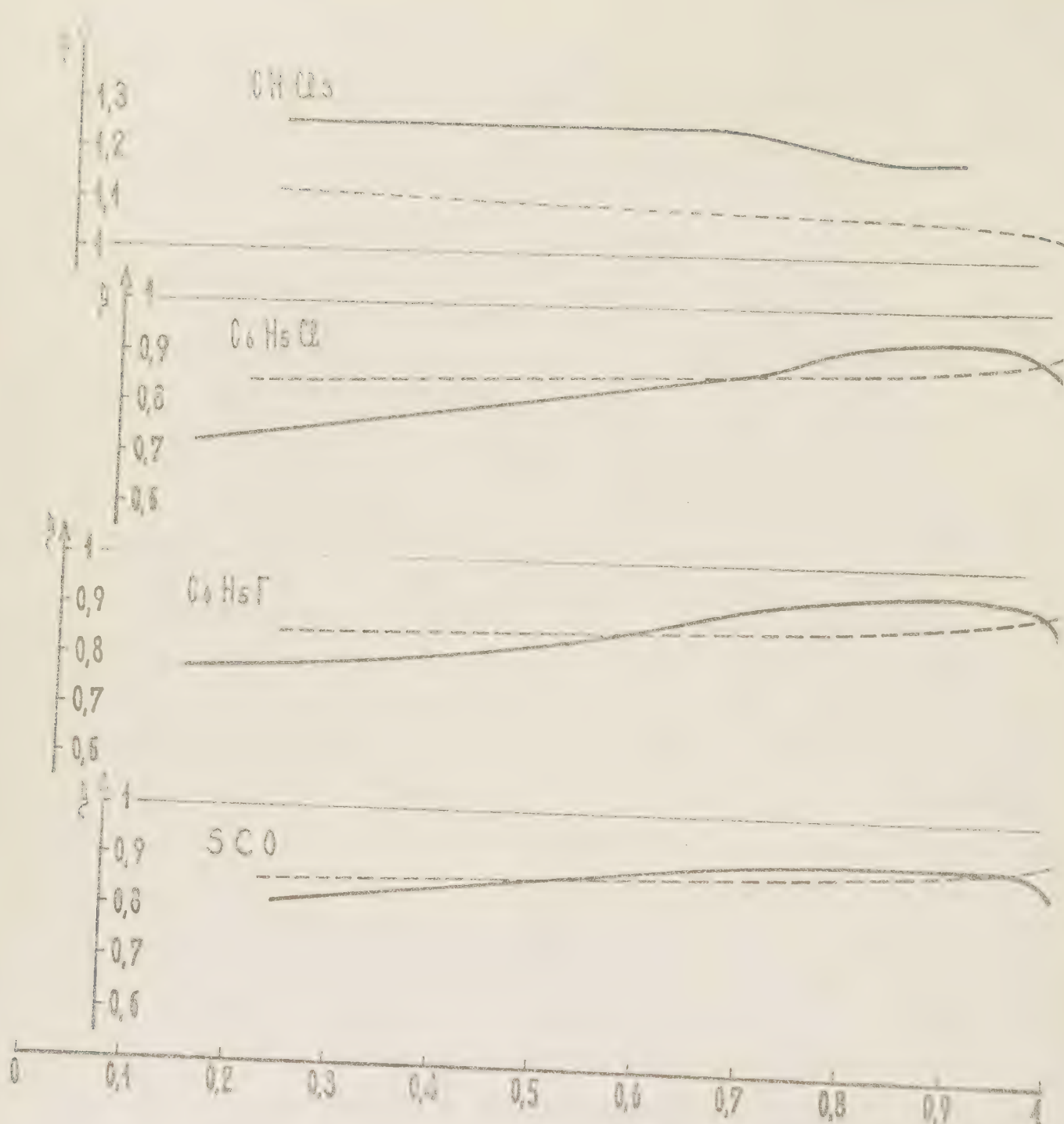


FIGURE 13 : EVOLUTION DE g AVEC LA TEMPERATURE

— Courbes expérimentales

----- Estimations théoriques

Le tableau II donne les valeurs de a adoptées et la valeur de ξ qu'on en déduit pour le calcul de g_{th} . Il donne également les valeurs de μ de ϵ_{∞} à 25° qui ont été adoptées pour le calcul de g_{exp} .

La figure 13 montre en fonction de la température les valeurs de g_{th} ainsi calculées.

La confrontation entre les valeurs expérimentales de g et les valeurs théoriques ainsi estimées d'après la géométrie de la molécule laisse apparaître un certain écart dans la majorité des cas. Le fait positif est que le signe et l'ordre de grandeur de $(g_{exp} - 1)$, ainsi que le sens de l'évolution avec la température, sont prédits correctement. Ceci, malgré les simplifications du modèle employé : nous avons admis une forme ellipsoïdale qui ne s'approche qu'assez grossièrement de la forme réelle de la molécule ; rappelons aussi que les valeurs absolues de g_{exp} restent entachées de l'incertitude sur les valeurs adoptées pour μ et ϵ_{∞} .

La différence entre l'évaluation théorique et les résultats expérimentaux est plus significative en égard à l'évolution de g avec la température. Tout d'abord la décroissance réelle de $|(g_{exp} - 1)|$ est sensiblement plus rapide que celle calculée, puis $|(g_{exp} - 1)|$ atteint sa plus petite valeur pour une température réduite comprise le plus souvent entre $0,7$ et $0,8$, et dès lors, n'évolue plus jusqu'à l'approche du point critique.

Si l'on pense toujours que les valeurs de g reflètent essentiellement les contraintes stériques imposées aux molécules par leurs voisines, il faut alors admettre que le facteur n n'est plus invariable, mais plutôt que la cavité ellipsoïdale tend à se "sphéricaliser" lorsque le volume libre augmente avec la température, et $\int$ décroît alors vers une valeur proche de zéro, pouvant être atteinte dès avant la température critique, lorsque le volume libre disponible par molécule devient suffisant pour permettre la rotation libre.

Cette disparition apparente de l'excentricité de cavité peut aussi s'expliquer par la fréquence accrue de fluctuations de la structure locale, la durée moyenne d'une configuration donnée de la cavité devenant très courte, de sorte que en moyenne il n'y a plus d'arrangement ellipsoïdal durable de la couche de proches voisins formant la cavité.

3) COMPORTEMENT DANS LA REGION CRITIQUE

A l'approche du point critique, (quelques % avant celui-ci selon les observations de diffusion de la lumière), il est reconnu que les molécules se regroupent en agglomérats instables, dispersés dans un milieu gazeux, dont les dimensions deviennent comparables à la longueur d'onde de la lumière quelques fractions de degré avant le point critique, comme en témoigne l'apparition de l'opalescence critique.

Localement, dans chaque agglomérat, la constante diélectrique du liquide a donc une valeur différente de la valeur

✓...

globale mesurée expérimentalement , laquelle ne rend pas compte des inhomogénéités locales . Bien que cette valeur locale ne soit pas directement accessible expérimentalement , on peut la calculer à l'aide d'une formule approchée , analogue à celle utilisée par Bruggeman (102) pour des poudres , en supposant que l'on a une dispersion de sphères d'un milieu de densité plus élevée noyées dans un milieu de densité faible * . Cette évaluation nous a fourni, pour g , des valeurs très proches de celles calculées par la formule de Onsager en utilisant la densité globale , d'où l'on conclut que le facteur g correspondant aux interactions moléculaires dans les agglomérats envisagés est bien celui fourni par la mesure macroscopique .

Nos mesures dans la région critique ne font pas apparaître d'anomalie marquée dans les valeurs de g , cependant une évaluation précise s'avère très difficile . En effet , une infime variation de température entraîne alors une variation sensible de densité et nos calculs sont basés sur les courbes de densités orthobariques existant dans la littérature .

Une légère erreur sur la mesure de température dans notre appareil suffit pour que la densité intervenant dans le calcul de g soit erronée. Ainsi , dès 5°C avant le point critique , une erreur de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ dans la mesure de température entraîne une erreur de $\pm 0,0015$ sur la densité (pour le fluorobenzène) et de 1% sur g ; à $0,5^{\circ}\text{C}$ avant T_c , la même erreur sur la température entraîne une incertitude de $\pm 0,010$ sur la densité et d'environ

* Une hypothèse analogue a été employée par Hirschfelder ,Curtiss et Bird (103) pour calculer la distribution de densités dans le fluide à l'approche du point critique .

6% sur g . A cette cause d'erreur s'ajoute en outre , dans le proche voisinage du point critique , celle due au gradient de densité dans l'échantillon , dont nous n'avons pu que réduire l'effet en effectuant les mesures avec un condensateur de faible hauteur.

En conclusion , il paraît certain qu'il n'y a pas d'importante et brutale variation de g à l'approche de T_c , comme il résulterait par exemple d'une discontinuité dans la valeur de la constante diélectrique . Mais une discontinuité de g assez faible (inférieure à 10%) au proche voisinage du point critique échapperait actuellement à nos observations expérimentales . D'ailleurs un écart de l'ordre de 10% sur g apparaissant au proche voisinage de T_c ne pourrait pas être tenu pour très significatif d'un processus physique particulier à la région critique . On peut donc dire que le comportement très spectaculaire des corrélations de position de molécules au point critique ne s'accompagne pas de phénomènes semblables d'importance notable en ce qui concerne les corrélations d'orientation.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE D'APRES LES MESURES DE LA PERMITTIVITE A LA FREQUENCE DE 9.4 GHz

I - INTERET D'UNE ETUDE DE LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LES LIQUIDES A HAUTE TEMPERATURE -

La valeur statique de la constante diélectrique a été mesurée pour des fréquences assez basses du champ e.m., elle correspond à la valeur d'équilibre après application du champ électrique externe. Si la fréquence est plus élevée, on peut mesurer la constante diélectrique avant que les réarrangements orientationnels conduisant à l'équilibre soient achevés, et étudier ainsi la réponse du milieu dipolaire ~~un~~ court intervalle de temps après l'application du champ. L'élément moteur de la réponse, ou relaxation du diélectrique, est dans les chocs incessants d'agitation thermique subis par les molécules dipolaires, dont certains sont suffisamment énergétiques pour modifier l'orientation d'équilibre transitoire de la molécule. L'effet du champ sur les réorientations est de privilégier les positions d'équilibre pour lesquelles les dipôles sont orientés parallèlement au champ.

La réponse est d'autant plus rapide que les fluctuations d'orientation sont plus faciles à l'échelon moléculaire, ce qui est le cas d'un liquide, en mouvement local incessant, par opposition

aux solides dans lesquels les molécules sont en général fixées dans leurs positions et leurs orientations moyennes par la rigidité du réseau cristallin . Si l'on étudie un liquide pur en décrivant la courbe de coexistence liquide-vapeur jusqu'à dans la région critique , on provoque un relâchement de la structure locale et un accroissement des fluctuations de cette structure dont on peut attendre un effet sur le temps de relaxation dipolaire . C'est afin de préciser cette évolution , inexplorée jusqu'à présent , qu'a été entreprise la mesure de la permittivité diélectrique en hyperfréquences .

Pour des liquides formés de petites molécules non associées , cas envisagé ici , la fréquence critique de relaxation se situe entre 10^9 et 10^{11} GHz à la température ambiante , et augmente rapidement si on élève la température . Afin d'obtenir une description aussi précise que possible du mécanisme de relaxation impliqué à chaque température il est souhaitable de procéder à plusieurs mesures à des fréquences encadrant largement la fréquence critique . Faute de quoi on se trouve réduit à adopter des hypothèses simplificatrices, tel le modèle de Debye , et on se limite alors à apprécier dans quel domaine de températures il paraît suffisamment réaliste pour les liquides étudiés . C'est à ce premier niveau de l'analyse que nous nous sommes restreints ici , la complexité des mesures ayant limité ces premières expériences à une seule fréquence de mesures , autour de 10 GHz ($\lambda = 3,20$ cm.)

Il faut souligner qu'il n'existe pas d'autre part de mesures analogues publiées . La seule tentative

dans ce sens à notre connaissance est celle de Phillips (104) qui porte sur des gaz denses plutôt que sur les liquides ; en effet , la méthode de mesures en cavité résonnante utilisée par cet auteur lui interdisait les mesures dès que la dissipation s'élevait un peu ($\epsilon'' \geq 0,03$), limitant l'étude à des systèmes peu denses ou très peu polaires .

Il a donc paru indispensable dans cet exposé d'insister particulièrement sur la précision atteinte dans nos expériences car , dans la mesure où elles sont encore uniques , c'est elle qui conditionne la validité de l'interprétation .

II - DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE ET DU CALCUL DE LA PERMITTIVITE

Les exigences expérimentales propres à une étude dans la région critique ont été rappelées dans le chapitre II décrivant les dispositifs de mesures ; en particulier il y apparaît que la seule méthode bien adaptée repose sur la mesure du taux d'ondes stationnaires "TOS" $s = |E_{\min}| / |E_{\max}|$, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon liquide contenu dans le guide d'ondes . Pour être précise la méthode exige une variation très progressive de l'épaisseur par petits incréments, depuis une épaisseur nulle jusqu'à plusieurs demi-longueurs d'ondes , soit environ une centaine de points de mesure pour chaque température . La méthode est donc assez longue , c'est son principal inconvénient . Par contre si l'on est dans les meilleures conditions , c'est à dire pour des pertes moyennes ou faibles ($\epsilon'' < 1$) , la multiplicité même des mesures est un facteur très important de précision et permet une juste appréciation de l'erreur expérimentale , éventuellement la suppression de certaines erreurs systématiques .

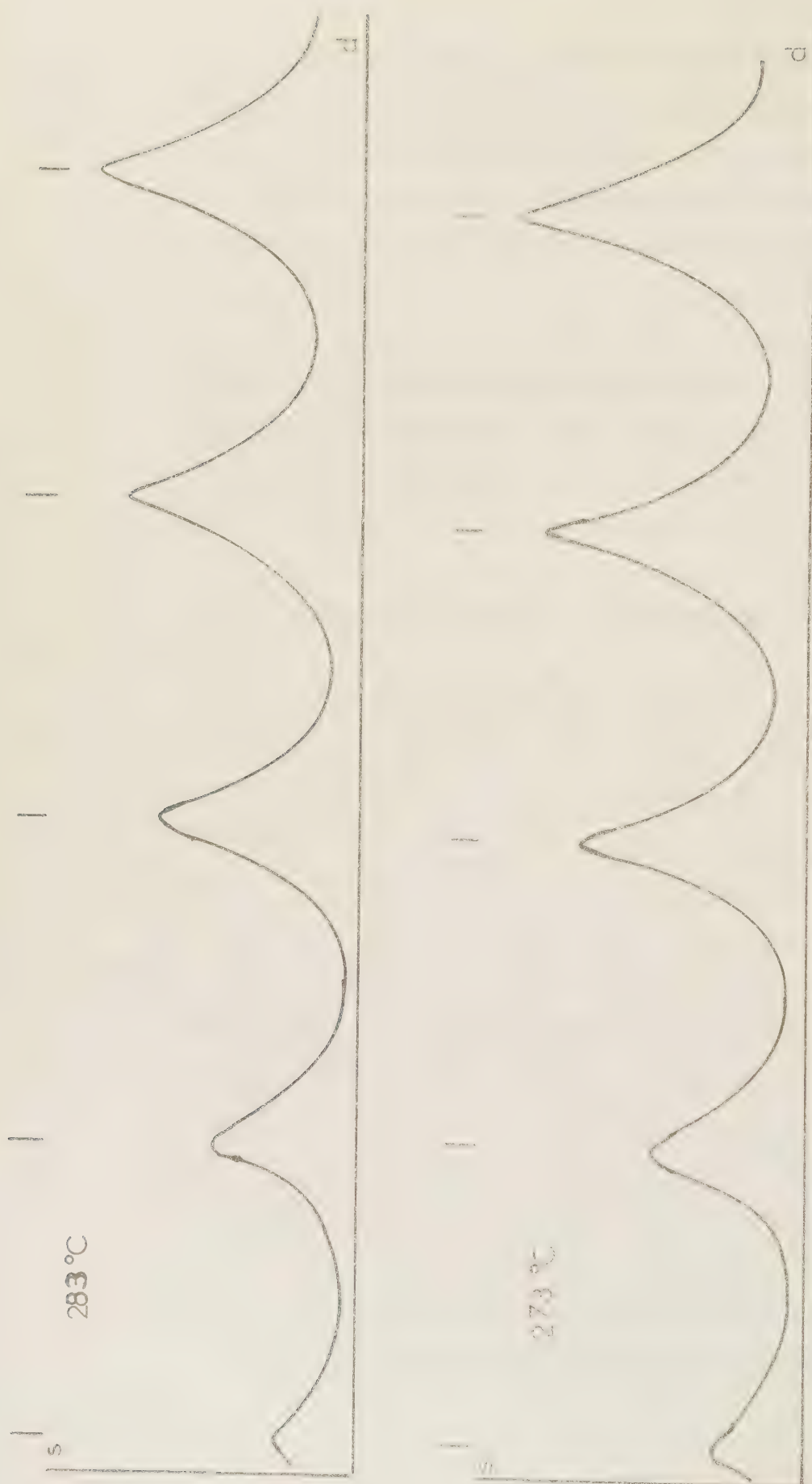


FIGURE 14 : PROFIL EXPERIMENTAL, $s = f(d)$ POUR LE FLUOROBENZENE A 273°C ET 283°C

A titre d'exemple , un profil expérimental caractéristique de nos conditions de mesures est celui représenté sur la fig. 14 , ici pour le fluorobenzène à 283° C ($T_c = 286,5^\circ\text{C}$). Le calcul de la permittivité mesurée est conduit suivant la méthode de Brot (83) , la plus précise dans le cas de pertes faibles . Le principe de cette méthode et le détail du calcul étant exposés en annexe , on peut rappeler ici que la partie réelle ϵ' est déterminée par la valeur de $\beta = 2\pi / \lambda_g$ et repose donc sur la détermination de l'écart $\lambda_g / 2$ entre deux épaisseurs résonnantes successives (maximums de s) tandis que la partie imaginaire caractérisée par ϵ'' dépend du $\alpha = \frac{1}{\lambda_d} \arg \th \frac{\lambda_g}{\lambda_d} \epsilon$ (où $\epsilon \geq s_{\min}$ et d est l'épaisseur de l'échantillon), et cette fois α est calculé pour des épaisseurs non résonnantes de diélectrique . Dans le cas de pertes très faibles , il est donc possible d'avoir plusieurs déterminations expérimentales de $\lambda_d / 2$ et $s_{\min}$, lesquelles se placent sur une droite en fonction de l'épaisseur , à la précision près des mesures (et seulement pour les premières valeurs en ce qui concerne $s_{\min}$.). Le tracé de la droite $s_{\min}$ (d) est particulièrement utile pour la détermination précise de ϵ'' car l'ordonnée à l'origine fournit une bonne estimation du TOS parasite dans la ligne de mesures , dont la valeur est à retrancher des valeurs de $s_{\min}$ entrant dans le calcul de α . L'existence de ce TOS parasite est un facteur instrumental qui ne peut pas être réduit par ailleurs et qui limite l'emploi de cette méthode pour les valeurs trop faibles de ϵ'' . Les mesures sur des composés non polaires tels que le benzène montrent que l'erreur sur ϵ'' peut devenir considérable lorsque ϵ'' est de l'ordre de 10^{-3} : dans le cas du benzène , on a mesuré $\epsilon'' = 2.10^{-3}$ alors que la valeur admise est $0,5.10^{-3}$;

./...

on voit que notre mesure ne donne plus qu'un ordre de grandeur . Cependant ces conditions extrêmes ne sont jamais atteintes pour les liquides polaires qui nous intéressent ici , et la limite supérieure de l'erreur commise à partir de nos mesures expérimentales reste contenue dans les marges suivantes : 2% sur ϵ' dans la presque totalité des cas , pouvant atteindre 5% lorsque $\epsilon'' > 0,8$; pour ϵ'' , 5% dans les meilleurs cas , augmentant pour les faibles valeurs : 7% si $\epsilon'' \approx 0,2$ et 12 % si ϵ'' est compris entre 0,1 et 0,01.

La comparaison de nos résultats , consignés dans le paragraphe suivant , avec ceux rapportés dans la littérature pour un large éventail de constantes diélectriques , confirme bien que notre marge d'erreur est correctement évaluée . On remarque également que la dispersion des valeurs calculées par rapport à la courbe lissée ϵ' (T) montre toujours des écarts sensiblement inférieurs à l'erreur maximum estimée .

III PRESENTATION DES PRINCIPAUX RESULTATS : NITROBENZENE , CHLOROBENZENE .

CHLOROFORME

Le tableau III compare les valeurs de ϵ' et ϵ'' mesurées à 25° C pour plusieurs liquides dans notre dispositif haute-pressions , avec celles mesurées par d'autres auteurs à la même fréquence :

./...

Nos mesures			Littérature		Références
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	
C_6H_6	2,28	0,10	2,28	0,10	(105)
Thiophène	2,77	0,066	2,75	0,064	(106)
Furanne	2,96	0,098	2,96	0,092	(106)
Butanol	3,13	0,97	3,08	1,08	(107)
$CHCl_3$	4,40	0,85	4,35	0,81	(108)
C_6H_5Cl 55° C	4,60	1,00	4,63	1,01	(109)
25° C	4,13	1,43	4,14	1,41	(109)
C_6H_5F	5,00	1,00	5,00	0,95	(109)

L'étude complète en fonction de la température sur l'ensemble du domaine de coexistence liquide-vapeur a porté sur trois composés : C_6H_5F , C_6H_5Cl , $CHCl_3$, pour lesquels les résultats sont les suivants :

1) Le tableau IV donne les valeurs de ϵ' et ϵ'' pour le fluorobenzène et rappelle à chaque température de mesures les valeurs de ϵ_0 et ϵ_∞ correspondantes (c.f. chapitre II). La figure 15 permet de visualiser la décroissance de ϵ' comparée à celle de ϵ_0 déjà décrite. On voit que l'écart entre les deux courbes s'amenuise très progressivement et semble disparaître complètement (à la précision près de nos résultats) pour les températures les plus élevées. Pas plus que dans le cas

statique , aucune anomalie n'apparaît dans la région critique , ni dans l'évolution de ϵ' ni dans celle de ϵ'' .

2) Le tableau (V) et la figure 16 présentent les résultats analogues dans le cas du chlorobenzène . Vers les basses températures les courbes ont pu être prolongées grâce aux résultats obtenus récemment par E.A. Nicol et N.Hill (111) . On distingue clairement trois régions : aux basses températures (- 50°C à + 100 ° C) la fréquence de mesure est voisine de la fréquence critique de relaxation et ϵ' prend des valeurs faibles par rapport à ϵ_0 tandis que ϵ'' est relativement élevé ; entre 120°C et 340°C les valeurs de ϵ' et ϵ_0 restent constamment assez proches tandis que ϵ'' décroît régulièrement ; entre 340° C et 360° C enfin nous ne mesurons plus de différence entre ϵ' et ϵ_0 , ϵ'' prend des valeurs assez faibles mais qui continuent à décroître vers les hautes températures .

3) Pour le chloroforme, on remarque encore une évolution semblable (tableau VI) et fig. (17) . Ici les valeurs à basses températures rapportées par Nicol et Hill semblent toutefois sensiblement trop élevées (certaines seraient supérieures à ϵ_0) et seule leur évolution relative doit être retenue . A l'approche du point critique nos mesures étaient rendues très difficiles par la décomposition du produit , la longue durée d'une mesure complète (une centaine de minutes) devenant ici un sérieux inconvénient . Cependant on a pu vérifier que l'effet de la décomposition restait assez limité : les mesures à froid consécutives à une montée à haute température montrent peu de changement dans les valeurs de ϵ' et ϵ'' .

TABLEAU IV

FLUOROBENZENE

T°C	ϵ'	ϵ''	ϵ_0	ϵ_∞	ν_0 (OH μ)
25	5,08	1,98	3,40	2,04	63
88	4,17	0,502	3,39	2,12	59
105	4,01	0,42	3,19	2,06	42
154	3,56	0,26	3,57	1,97	59
170	3,41	0,19	3,51	1,92	67
183	3,29	0,165	3,48	1,88	70
203	3,11	0,122	3,18	1,87	78
212	3,03	0,115	3,09	1,81	83
225	2,90	0,116	2,95	1,79	88
230	2,84	0,102	2,89	1,76	92
254	2,56	0,066	2,59	1,67	120
261	2,48	0,056	2,49	1,65	130
269	2,35	0,050	2,37	1,60	137
273	2,28	0,042	2,29	1,58	150
280	2,14	0,037	2,14	1,52	155
283	2,04	0,032	2,04	1,46	165
286	1,90	0,028	1,90	1,40	170

T A B L E A U V

C H L O R O B E N Z E N E

T°C	ϵ'	ϵ''	ϵ_0	ϵ_∞	ν_c (GHz)
25	4,73	1,42	5,57	2,33	15
62	4,57	0,96	5,00	2,74	22
100	4,30	0,74	4,52	2,18	29
112	4,20	0,68	4,39	2,16	32
140	3,96	0,51	4,08	2,11	38
172	3,67	0,34	3,69	2,05	46
210	3,38	0,26	3,43	1,96	55
241	3,12	0,17	3,18	1,90	63
252	3,03	0,16	3,10	1,87	68
270	2,89	0,13	2,95	1,83	76
289	2,74	0,115	2,78	1,78	85
292	2,72	0,105	2,76	1,77	87
296	2,69	0,103	2,72	1,76	90
315	2,51	0,076	2,54	1,70	105
338	2,27	0,047	2,30	1,62	140
350	2,10	0,032	2,09	1,54	160
358,5	1,86	0,022	1,80	1,42	184

T A B L E A U VI

PROPERTIES

T°C	ϵ'	ϵ''	ϵ_0	ϵ_∞	ν_c (GHz)
25	4.40	0.85	4.70	2.30	24
87	3.68	0.41	3.80	2.105	35
132	3.27	0.22	3.30	2.035	54
170	2.89	0.128	2.94	1.945	65
208	2.52	0.082	2.55	1.82	78
230	2.29	0.053	2.32	1.72	94
252	2.06	0.037	2.17	1.58	130
260	1.88	0.020	1.85	1.50	145

FLUOROBENZENE

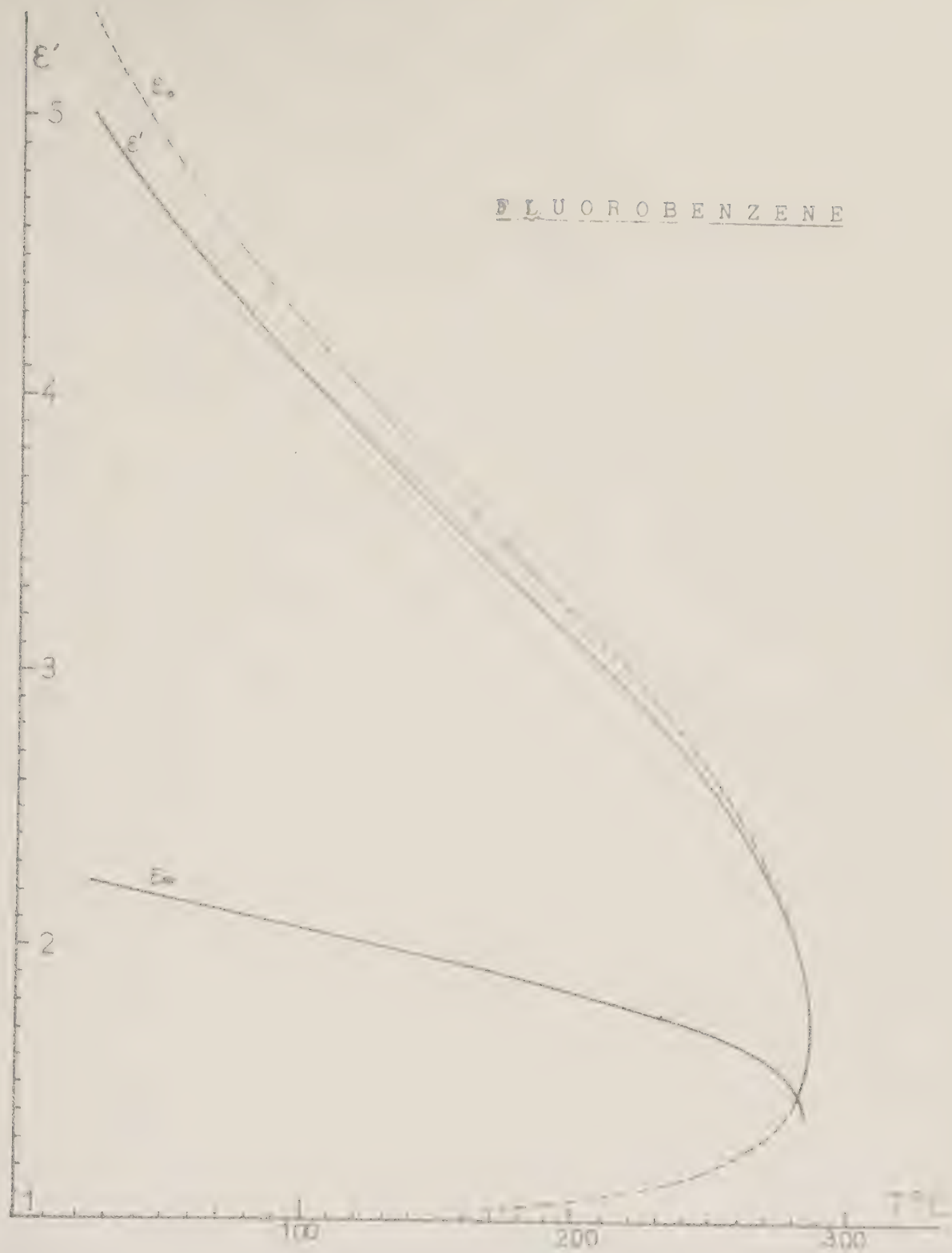


FIGURE 15 : EVOLUTION DE ϵ' MESURE POUR LE FLUOROBENZENE



FIGURE 16 : EVOLUTION DE ϵ' MESURE POUR LE CHLOROBENZENE



FIGURE 17 : EVOLUTION DE ϵ' MESURE POUR LE CHLOROFORME

Il ressort d'un premier examen de ces résultats bruts que la fréquence de mesure est sensiblement plus basse que la fréquence critique pour la plus grande partie du domaine de température parcouru . On mesure cependant un écart non négligeable de ϵ' par rapport à la valeur statique , ainsi qu'une diminution progressive de ϵ'' . Nous allons maintenant examiner les implications de ces mesures quant à l'évolution du temps de relaxation avec la température .

IV - EVALUATION DES FREQUENCES CRITIQUES DE RELAXATION DANS UN CAS D'UN PROCESSUS DU TYPE DEBYE

Partant de ces valeurs mesurées de ϵ_0 sur toute la gamme de température , et ayant calculé l'évolution de ϵ_∞ d'après la loi de Lorenz-Lorentz appliquée à l'indice de réfraction , on peut tracer aux diverses températures les demi-cercles de Cole et Cole qui représenteraient une relaxation de type purement Debye . Les coordonnées (ϵ' , ϵ'') du point correspondant mesuré à 9,4 GHz permettent d'abord d'apprécier l'écart par rapport à ce comportement idéal : cet écart doit rester faible s'il n'y a qu'une fréquence critique de relaxation (si l'environnement moléculaire identique , statistiquement , pour tous les dipôles) ; lorsque l'accord est ainsi satisfait , on peut calculer la fréquence critique qui correspond à chaque température (ou son inverse , le temps de relaxation) . Par contre , si le point représentant l'écart entre la mesure microonde tombe à l'intérieur du demi-cercle théorique , c'est le signe d'une distribution des temps de relaxation et il devient trop aléatoire

d'évaluer la fréquence critique partant d'une mesure à fréquence unique . Le sulfure de carbone semble être un exemple de ce deuxième type de comportement , c'est pourquoi nous réservons l'analyse des résultats le concernant , actuellement insuffisants. Pour les trois autres liquides étudiés les points mesurés sont à chaque température très proches des valeurs idéales suivant un modèle Debye .Il demeure cependant délicat de se prononcer pour les plus hautes températures sur l'existence d'une distribution des temps de relaxation , car la fréquence de mesure est alors trop éloignée de la fréquence critique pour qu'une analyse aussi fine ait un sens ; par surcroît la validité même d'un modèle relaxationnel de type Debye doit être reconsidérée.

Les fréquences critiques ont été calculées aux différentes températures de mesures , pour chacun des trois liquides étudiés , suivant le procédé qui vient d'être exposé , à partir des demi-cercles théoriques de diamètre $(\epsilon_{\infty} - \epsilon_0)$, la figure(18)montre les résultats obtenus . On constate sur la presque totalité du domaine de température une croissance linéaire du $\log. \chi''$ en fonction de $\frac{1}{T}$, traduisant un processus activé conforme à celui observé à plus basses températures par d'autres auteurs . Cette évolution tout à fait régulière subit une inflexion notable à haute température , sensiblement avant la région critique , et observé pour chacun des liquides à une température réduite comprise entre 0,7 et 0,8 . Comme il est peu vraisemblable que l'énergie d'activation du processus de réorientation devienne soudain plus élevée à haute température

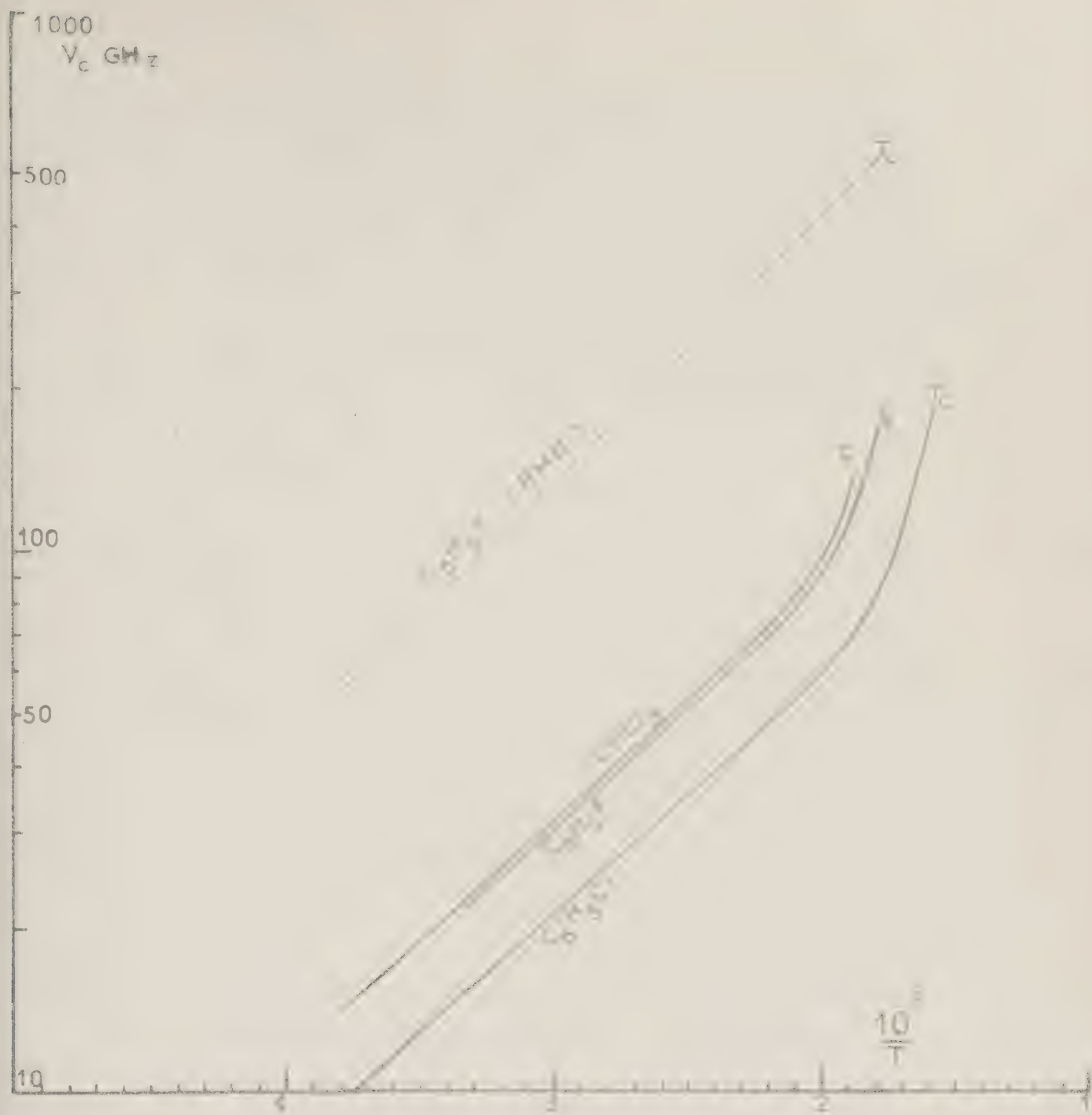


FIGURE 18 : DIAGRAMME DE $\log V_c$ EN $10^3/T$ JUSQU'AU POINT CRITIQUE

alors que le relâchement de la structure locale facilite au contraire les mouvements , il est naturel de penser que c'est le mécanisme même de diffusion rotationnelle qui se modifie , probablement dans le sens de rotations libres fréquemment interrompues. Dès lors il n'y a plus de relaxation dans le sens de Debye , les effets inertiels et la fréquence des collisions régissent la réponse du champ électrique , et notre calcul de fréquence critique perd toute signification .

Il est intéressant de constater que pour les divers liquides étudiés cette évolution apparaît non pas lors de la transition continue liquide-gaz propre à la région critique , mais qu'elle commence sensiblement plus tôt , pour une température définie du domaine liquide . On peut donc penser que la transformation présumée du mécanisme des réorientations propre aux phases condensées en rotations libres interrompues , situation existant dans les gaz denses , s'effectue en phase liquide dans un intervalle de température limité . La température elle même ne joue sans doute qu'un rôle indirect dans ce processus , et c'est plutôt dans l'affaiblissement de la densité qu'il faut chercher la cause de conditions géométriques nouvelles restituant une certaine individualité aux mouvements moléculaires . Leur caractère collectif , généralement observé en phase condensée , disparaît alors pour faire place à des mouvements peu corrélés , du type existant dans les gaz.

A l'appui de cette hypothèse s'inscrivent les résultats d'un calcul élémentaire du volume libre moyen disponible

par molécule pour des densités décroissantes du liquide décrit à la fin du chapitre VI : on observe que le volume disponible atteint celui d'une sphère circonscrite à la molécule pour une densité du liquide inférieure à la densité critique . Ce calcul assez grossier ne prétend pas fixer la température d'apparition des rotations libres , la structure locale étant incessamment perturbée et reformée , donc non réductible à une structure moyenne permanente ; il établit qu'il n'y a pas d'impossibilité stérique à cette libération des mouvements.

CHAPITRE V

L'EVOLUTION DES OSCILLATIONS ANGULAIRES DANS LES LIQUIDES D'APRES LES MESURES D'ABSORPTION EN INFRA-ROUGE LOINTAIN .

I - L'OBSERVATION DES OSCILLATIONS ANGULAIRES DANS LA DESCRIPTION DES MOUVEMENTS ROTATIONNELS

Jusqu'à présent nous avons centré notre attention sur un aspect du mouvement : par l'intermédiaire de la fréquence critique de relaxation nous avons mesuré le temps moyen nécessaire à l'orientation du moment dipolaire , du moins tant que le mécanisme pouvait être assimilé à une diffusion rotationnelle , la température n'étant pas trop élevée . Cependant nous n'avons encore qu'une vue assez incomplète de la dynamique si nous ne considérons que l'effet des instants brefs pendant lesquels la molécule est en état de saut . Le mouvement complémentaire est celui de la molécule autour d'une position d'équilibre temporaire , entre deux sauts consécutifs , et si les deux processus semblent totalement distincts et incorrélés dans le solide , ou même dans le liquide froid (proche du point triple) , nous verrons qu'il n'en va plus de même dans le liquide chaud.

L'amplitude des oscillations angulaires élastiques est déterminée par la géométrie locale de la cavité entourant chaque molécule , et on peut penser que tout changement de cette configuration,

effet d'une fluctuation de structure, affecte le mouvement oscillatoire. Ainsi on peut s'attendre dans un liquide , tant en raison de la fréquence de ces changements , qu'en raison des particularités locales de l'environnement (le milieu étant globalement désordonné), à une distribution assez large des fréquences de ces mouvements oscillatoires , comparée à la bande de librations du solide .

Comme le champ e.m. aux hyperfréquences était la sonde expérimentale convenant à l'étude des mouvements du moment dipolaire , le rayonnement infra-rouge lointain nous permet ici d'explorer les fréquences des oscillations angulaires .Plus encore que pour les réorientations les mouvements reflèteront les modifications de l'environnement local , avec en particulier une sensibilité accrue à l'égard des effets de densité accompagnant l'évolution du liquide le long de la courbe de coexistence . D'ores et déjà , l'information expérimentale obtenue , tant par l'étude du facteur de corrélation de Kirkwood que par celle de la relaxation diélectrique , nous a conduit à pressentir une transformation des mouvements rotationnels dans le liquide chaud , dans le sens d'une libération atténuant l'effet de cage de la structure locale . Un tel relâchement doit affecter à fortiori la dynamique des oscillations angulaires .

II - PRESENTATION DES RESULTATS

A la fin du premier chapitre , nous avons présenté les spectres complets d'absorption du chloroforme et du chlorobenzène à température ambiante . Ces résultats regroupaient les mesures diélectriques en microondes d'autres auteurs publiées , et les mesures d'absorption en infra-rouge lointain obtenues à l'aide

de notre appareil , en très bon accord avec les mesures antérieures d'autres auteurs (112 , 113) . Par ailleurs des comparaisons analogues ont été effectuées pour les spectres des liquides C_5H_5 , CS_2 , $CH_3C_6H_5$, et l'intensité observée aussi bien que la fréquence du maximum d'absorption ont été trouvées en accord avec les mesures publiées (114 , 115) . Toutefois , pour les résultats présentés sur les figures (1) et (2) , l'extrémité vers les hautes fréquences du spectre de ϵ'' (ω) avait été calculée à partir de mesures du coefficient d'absorption α , défini par le rapport $\alpha = \frac{1}{l} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2 \pi \epsilon'' \nu}{n(\omega)}$, qui est la quantité directement obtenue par l'expérience et la plus classiquement utilisée dans la représentation des données spectroscopiques . Dans ce chapitre nous présenterons donc les spectres d'absorption par l'intermédiaire de α .

1) Sulfure de carbonyle - Les spectres ont été pris depuis le solide jusqu'au fluide hypercritique , alternativement à travers le liquide et à travers la vapeur en équilibre . La région critique a été étudiée très minutieusement par variation très progressive de la température et une stabilisation prolongée parfois plus de 24 H. La figure (19) reprend un échantillonnage des spectres obtenus dans ces conditions , montrant le déplacement graduel de la fréquence du maximum d'absorption vers les basses fréquences tandis que la température est élevée . La diminution apparente de l'intensité n'est pas intrinséquement liée à l'absorption moléculaire, elle résulte simplement de la chute de densité . Les mesures ont

porté sur plusieurs échantillons de produit ; il est intéressant de constater que l'un d'eux , contenant en impureté une faible quantité de H_2S (évalué à 1 %) , a donné lieu à une absorption excédentaire dont le maximum centré vers 110 cm^{-1} se détachait sur les ailes de la bande principale , indépendamment de la température : cette fréquence correspondant précisément à la fréquence de rotation libre de H_2S , nous pensons que les molécules H_2S tournaient ainsi librement dans la matrice formée par les molécules de OCS :Ceci confirme les observations d'autres auteurs sur le rôle important que peuvent prendre des impuretés fortement polaires (H_2O en particulier)

2) Chloroforme

Les spectres sont représentés sur la figure (20) .Les mesures se sont avérées particulièrement délicates à haute température lorsque la formation de HCl en faibles proportions apportait une absorption excédentaire parasite .Pas plus que pour SCO , aucune particularité n'est venue marquer la transition au point critique , les spectres dans le fluide hypercritique étant exactement semblables à ceux du liquide ou du gaz avant la transition , à l'effet de densité près . En particulier , l'opalescence critique ne se traduit par aucun effet diffusionnel notable pour les longueurs d'ondes de l'infra-rouge lointain .

3) Fluorobenzène et chlorobenzène (Figures 21 et 22)

L'évolution générale des spectres est semblable à celle déjà observée pour les autres liquides , cependant dans le cas du chlorobenzène la fréquence du pic à haute température est trop basse pour permettre l'observation expérimentale de l'ensemble du spectre .

L'émissivité de la source est en effet très réduite au dessous de 10 cm^{-1} et il faudrait adjoindre à notre montage un détecteur beaucoup plus sensible pour avoir accès à la zone comprise entre 4 cm^{-1} et 10 cm^{-1} .

4) - Sulfure de carbone (Figure 23)

Cette molécule non polaire a été choisie pour sa parenté avec la molécule OCS . L'intensité d'absorption est ici beaucoup plus faible que dans le cas des liquides polaires , et surtout l'évolution avec la température est radicalement différente : à la fois parce qu'il n'y a plus de déplacement des bandes et parce que l'intensité des bandes décroît beaucoup plus vite pour les températures élevées ; dans le gaz l'absorption était trop faible pour pouvoir être mesurée . La figure(24) montre la variation de l'intensité en fonction de $1/d$ et de $1/d^2$ à différentes températures . On constate que la décroissance de l'intensité est proportionnelle à l'inverse du carré de la densité $1/d^2$, contrairement à la décroissance en $1/d$ caractérisant les liquides polaires

III - ANALYSE DES RESULTATS -

Les caractéristiques des spectres semblent suffisamment générales pour que l'on puisse en tenter l'attribution à des processus communs. En premier lieu on remarque l'évolution au voisinage de la fusion . Les observations faites sur OCS ont été étayées par une étude des spectres de CHF_3 à proximité immédiate du point triple : les résultats confirment bien une évolution progressive des librations du solide vers le liquide . Outre le

déplacement de fréquence on observe une diminution d'intensité accompagnée d'un élargissement notable de la bande , attestant du caractère fortement anharmonique et perturbé des oscillations dans le liquide .

Plus intéressante est l'évolution continue qui se poursuit jusqu'à haute température mais qui cesse cependant dès avant la région critique : le déplacement progressif vers les basses fréquences correspond à des oscillations d'amplitude croissante , permises par l'accroissement du volume spécifique . Il est significatif d'observer l'arrêt de ce processus dès que la fréquence du maximum rejoint celle observée à la même température dans la vapeur coexistante ; il n'y a plus lieu d'observer d'oscillations , le volume disponible en moyenne autour de chaque molécule étant devenu suffisant pour permettre des rotations de plus grande amplitude , analogues à celles existant dans le gaz dense , encore que plus amorties dans le liquide où la fréquence des collisions reste encore plus élevée .

Il est difficile de suivre en détail le déplacement du **pic** en fonction de la température , sa largeur même rendant très peu précise la position du sommet ; ainsi dans la région haute température l'absorption pourra englober une partie de la bande de rotation tout en conservant une contribution à plus haute fréquence de type oscillatoire . Nul doute que les deux processus puissent coexister dans un intervalle de température réduit dans lequel la structure locale permette parfois la rotation et la restreigne ailleurs.

Vers les plus hautes températures on assiste à un affinement progressif de la raie , dont on peut vérifier qu'elle représente l'enveloppe des transitions quantiques de rotation pure , impossible à séparer pour les densités du liquide comme de la vapeur coexistante . Cette enveloppe peut être décrite par une fonction proportionnelle à $\omega^3 \exp (- \omega^2 / 2)$, ω étant la fréquence angulaire exprimée en unités de $(\sqrt{kT/I})$ (116) . Le maximum

est obtenu pour $\omega_{max} = \sqrt{3}$, la valeur théorique de ν_{max} est $\nu_{max} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{kT}{I}}$ (117) .

	CCl ₄	C ₆ H ₅ F	C ₆ H ₅ Cl	CHCl ₃
T°K	378	559	633	533
ν_{max} (theor)	17,9 cm ⁻¹	13,45 cm ⁻¹	11,3 cm ⁻¹	15,3 cm ⁻¹

Pour I, on a pris $I = (I_x^{-1} + I_y^{-1})^{-1}$

La concordance est très bonne entre les valeurs calculées et celles observées sur les spectres .

L'analyse peut encore être affinée par la considération de l'absorption intégrée des spectres expérimentaux aux différentes températures . Dans ce but on a extrapolé linéairement les ailes des bandes vers les hautes et les basses fréquences , l'épaule-ment dû à l'absorption en microondes contribuant très peu à la valeur de l'absorption intégrée . Celle-ci est donnée par l'expression :

$$A_{exp} = n \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{M}{Nd} \int_0^{\infty} \alpha(\nu) d\nu$$

où il est tenu compte de la correction de champ interne (117) ; la valeur de l'indice n est déduite de la loi de Lorenz-Lorentz pour chaque densité d. La valeur théorique de l'absorption intégrée est calculée par la formule

./...

$$A_{th} = \frac{n}{c^2} \frac{\mu^2}{3} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right)$$

déduite de la règle de somme de Gordon exposée dans le chapitre I. I_x et I_y sont les moments d'inertie par rapport aux axes perpendiculaires au moment dipolaire μ_z . Le tableau VIII compare les valeurs de A_{th} à celles de A_{exp} aux différentes températures.

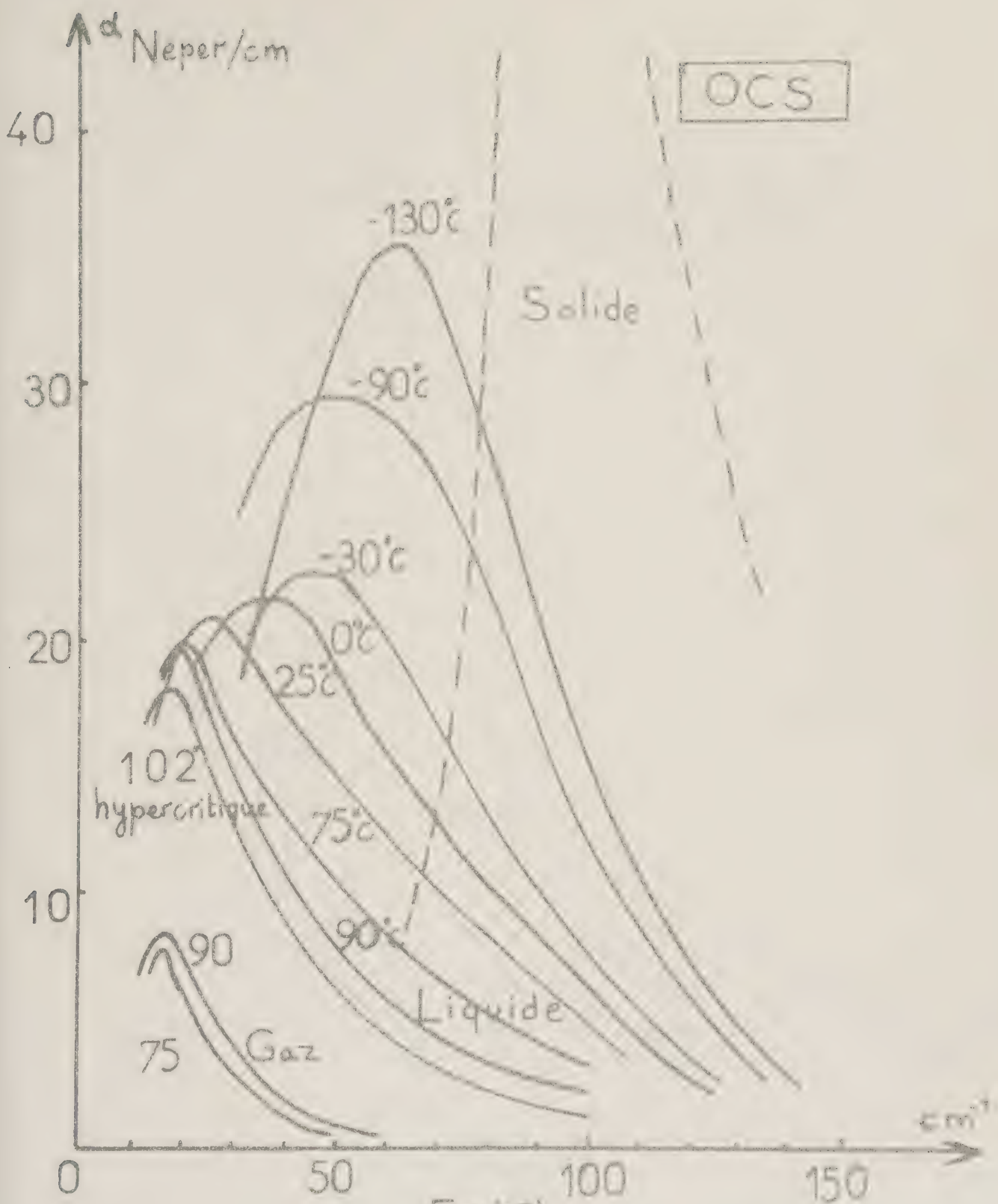
On voit que la valeur expérimentale dans le liquide est généralement supérieure, de l'ordre de 25 % environ, à la valeur théorique. Au contraire dans le gaz, l'accord est en général assez bon. Il semble donc apparaître une absorption supplémentaire dans le liquide, superposée à l'absorption de rotation du moment dipolaire et qui pourrait avoir la même origine que l'absorption dans les liquides non polaires : l'effet observé y est attribué aux dipôles transitoires induits pendant les collisions (118,119).

Plus précisément dans le cas de OCS, si l'on compare les différences $A_{exp} - A_{th}$ avec l'absorption intégrée dans CS₂ pour des densités comparables des deux liquides, on constate un effet plus prononcé dans OCS, qui peut être assigné à la présence de dipôles induits par les proches voisins (114,121)

Il est encore difficile de généraliser ces remarques au cas des molécules plus lourdes, tant que l'imprécision sur la forme de la bande aux plus basses fréquences rend les calculs d'intensité intégrée approximatifs, particulièrement à haute température.

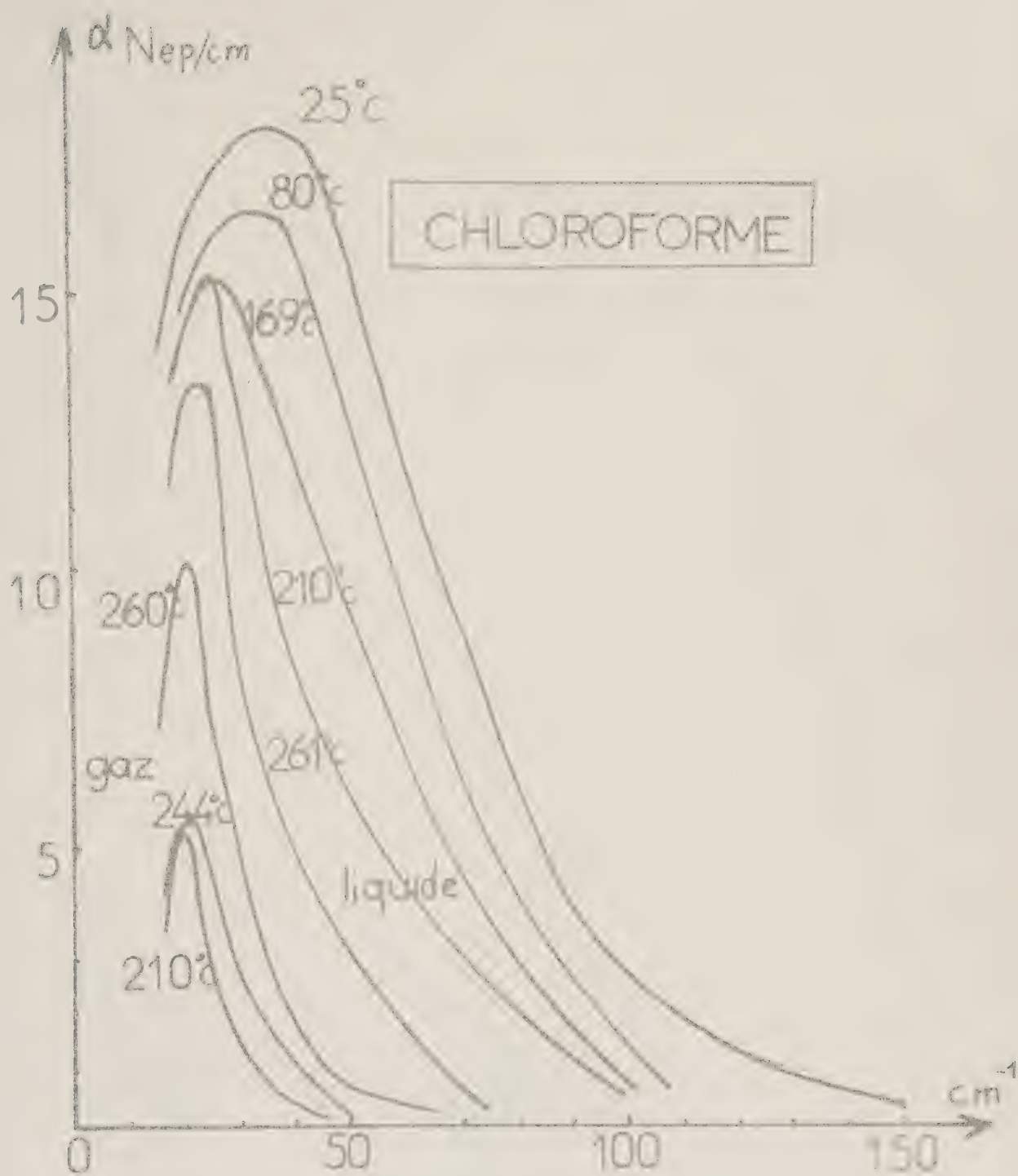
T A B L E A U V I I I

Composé:	$I \times 10^{-40}$ esu	$\mu \times 10^{-18}$	$n_{\text{th}} \times 10^{-20}$	T°C	$n_{\text{exp}} \times 10^{-20}$
O C S $I_x = I_y = 137,5$	0,71	8,6	-130	12,6	
			-90	12,3	
			-30	10,4	
			0	11,3	
			25	10,9	
			75	10,6	
			90(gaz)	8,5	
			CHCl ₃ $I_x = I_y = 862$	1,91	9,12
80	11				
169	10,1				
210	10				
258	10,5				
261	10,1				
244(gaz)	9,5				
C ₆ H ₅ Cl $I_x = 498$ $I_y = 666$	1,69	11,65	25	13,9	
			130	13,8	
			295	10,1	
			358	11,8	
			358(gaz)	10,3	
C ₆ H ₅ F $I_x = 327$ $I_y = 402$	1,60	16,5	25	20,7	
			186	10,4	
			276	14,6	
			286,5	19,4	
			261(gaz)	14,3	



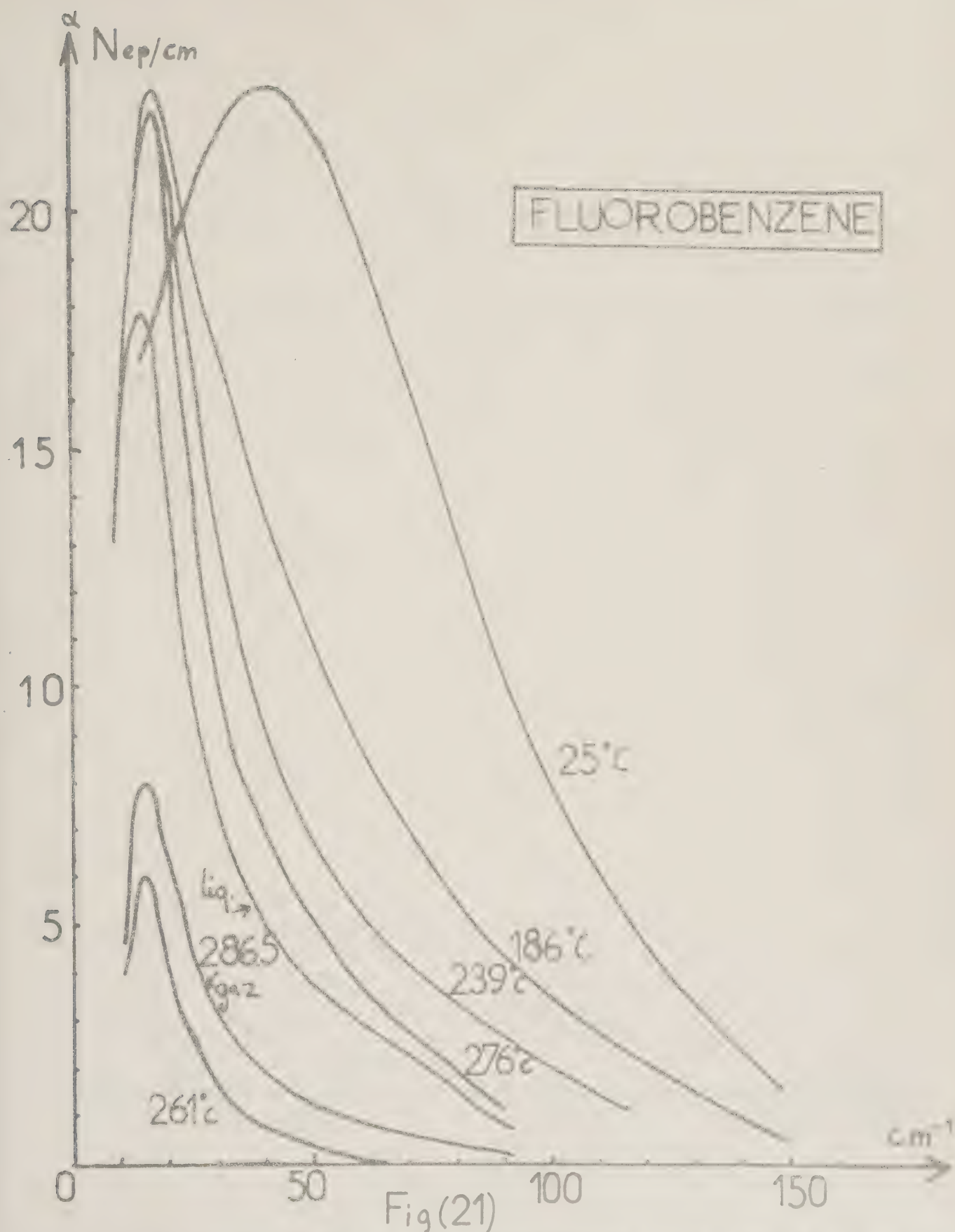
Fig(19)

SPECTRE D'ABSORPTION EN I.R.L. DE SULFURE DE CARBONYLE JUSQUE DANS LA REGION CRITIQUE ($T_f = -138^\circ\text{C}$, $T_c = +102^\circ\text{C}$)



Fig(20)

SPECTRE D'ABSORPTION EN cm^{-1} DU CHLOROFORME (CHCl₃) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (T₀ = 100°C)



SPECTRE D'ABSORPTION EN I.R.L. DU FLUOROBENZENE JUSQUE DANS LA RÉGION CRITIQUE ($T_c = +286,6^\circ\text{C}$).

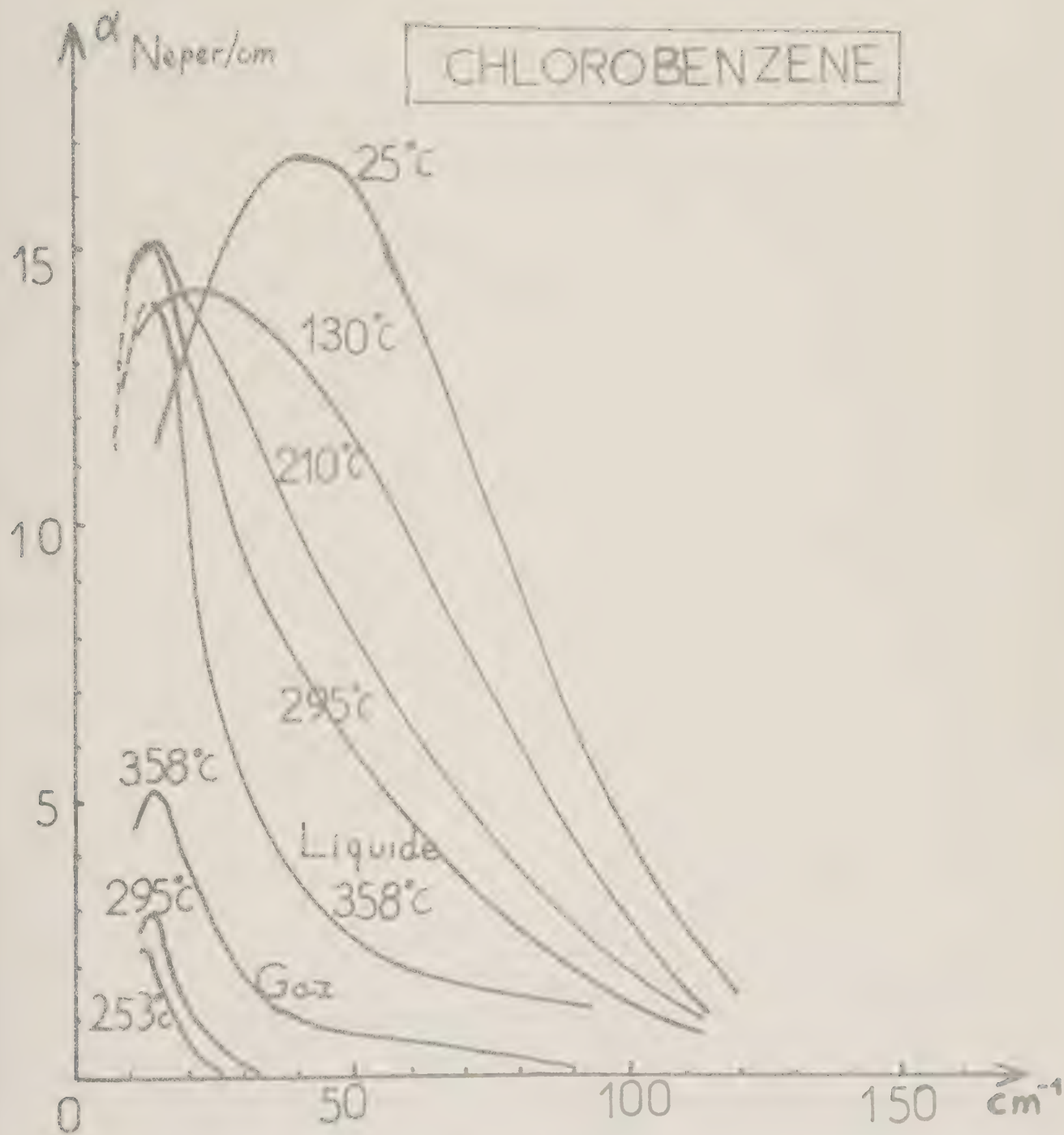


Fig (22)

SPECTRE D'ABSORPTION EN T.O.L. DU CHLOROBENZENE JUSQUE DANS LA RÉGION CRITIQUE ($T_c = +359^\circ\text{C}$).

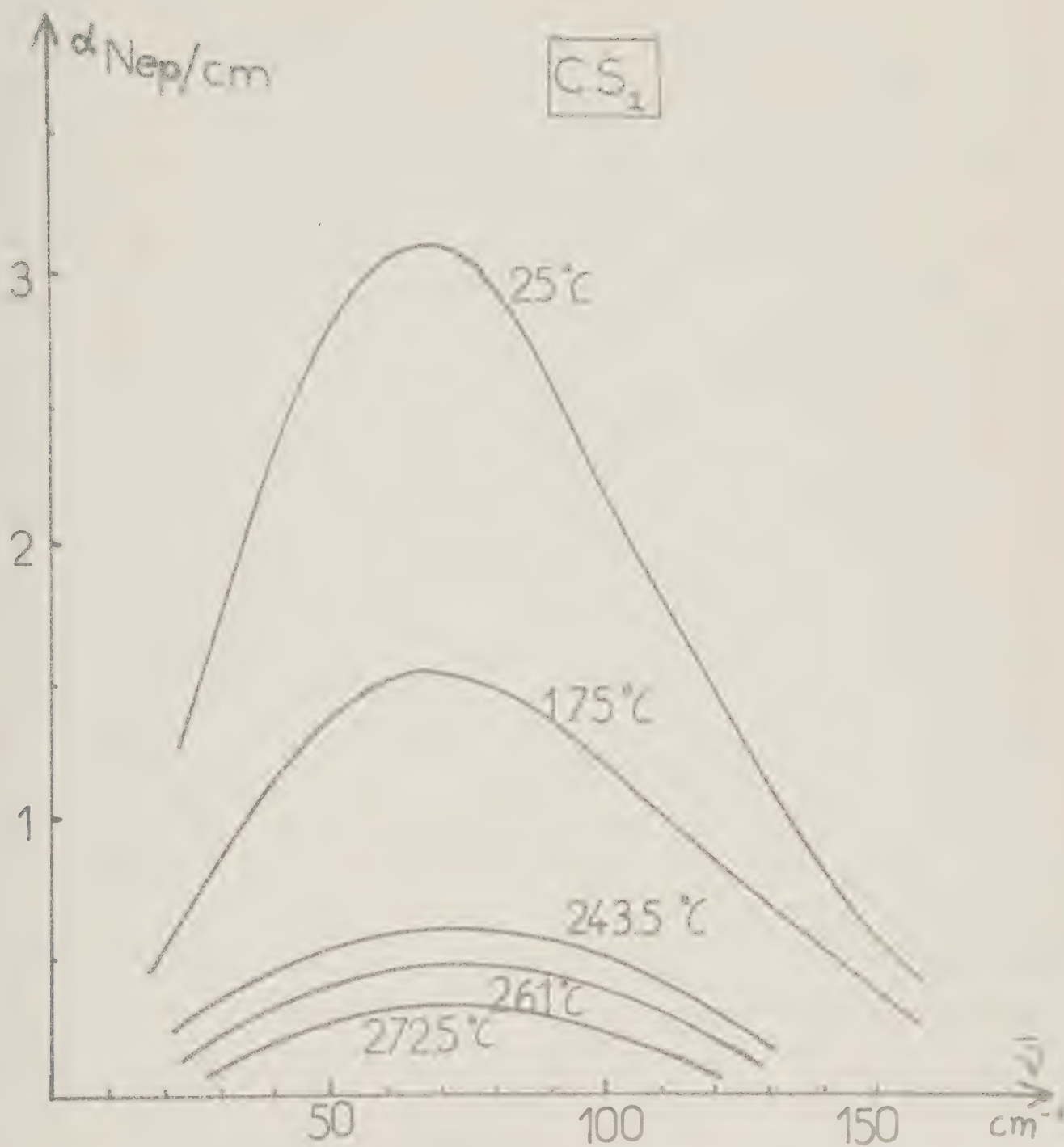
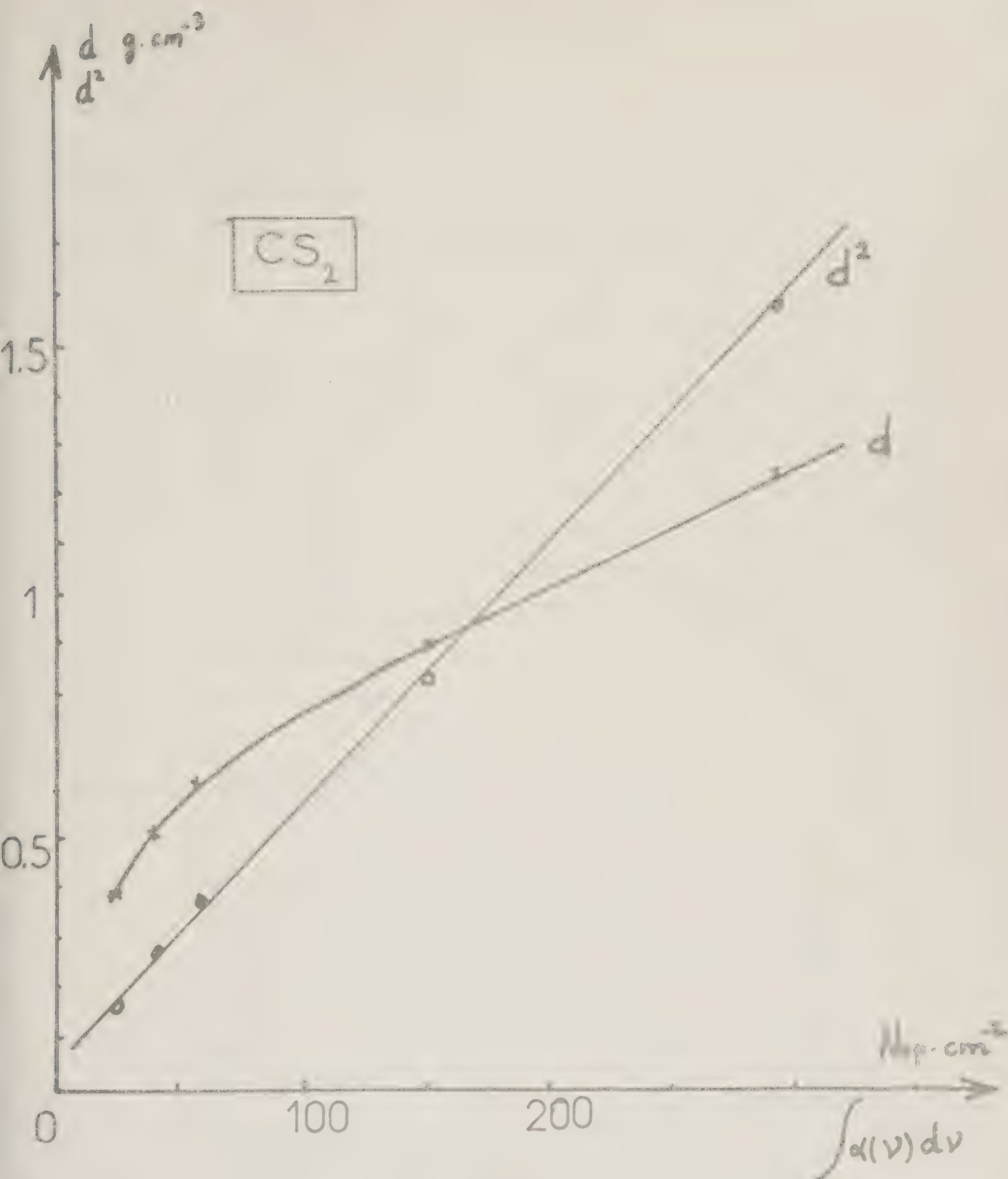


Fig (23)

EVOLUTION DE L'ABSORPTION α_{Nep} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UN LIQUIDE NON POLAIRE (CS_2 , $T_c = +279^\circ C$)



Fig(24)

LOI DE VARIATION DE L'INTENSITE D'ABSORPTION I.R. EN FONCTION DE LA DENSITE POUR UN LIQUIDE NON POLAIRE (CS_2).

CHAPITRE VI

APPORT DE L'ENSEMBLE DES TRAVAUX RÉCENTS À LA COMPRÉHENSION DE LA DENSITÉ

LA DENSITÉ DU LIQUIDE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Dans le premier chapitre nous avons esquissé une présentation des questions générales et de l'état actuel des connaissances acquises sur les mouvements angulaires dans les liquides moléculaires, ainsi que des orientations de recherche offertes grâce aux différentes techniques de mesures. Nous rappelons ici brièvement les conclusions de cette mise au point, puis nous dégageons un aperçu synthétique des informations nouvelles apportées par l'étude en fonction de la température. Enfin nous indiquerons quels progrès restent à accomplir dans cette direction de recherches.

I - RAPPEL DES POLES ET DE LA QUESTION CENTRALE

La question centrale concerne la validité du modèle de diffusion rotationnelle, tel qu'il a été proposé par Debye, c'est-à-dire traitant l'environnement moléculaire local comme un continuum opposant un frottement visqueux aux mouvements individuels. Pour quels liquides (ou quelles molécules) ce modèle est-il valable, pour quel type de mouvements, et dans quelle gamme de température? Quel est en fait le mécanisme détaillé traité par cette approximation, comment est-il relié à la structure locale du liquide et à ses fluctuations?

Les réponses les plus sûres sont encore actuellement celles fournies par les méthodes diélectriques et RMN ; les techniques plus récentes d'étude de la diffusion Rayleigh , des formes de raies ,IR et Raman , ou de diffusion inélastique des neutrons , apportent des informations nouvelles mais complexes , dont il **reste** encore difficile d'extraire une information pure sur des mouvements moléculaires bien identifiés . Par contre lorsque l'analyse aura progressé davantage , les phénomènes qui pour nous sont encore "parasites" apporteront sans doute une information complémentaire utilisable , en particulier sur les interactions moléculaires pendant les collisions (raie Rayleigh) , les interactions dipolaires entre molécules voisines (processus dissipatifs en spectroscopie de vibration-rotation) , ou le couplage entre diffusion translationnelle et rotationnelle (neutrons) .

Il paraît encore difficile de systématiser les résultats connus en ce qui concerne le mécanisme détaillé des orientations : fréquence et amplitude des sauts élémentaires . Nous avons vu que dans certains cas le rapport τ_v/τ_r est proche de 3 , c'est le cas en général pour les dérivés du benzène , tandis qu'ailleurs , pour certains dérivés du méthane par exemple , ce même rapport est de l'ordre de 2 . L'évolution avec la température n'apporte guère de précisions : elle ne porte que sur un faible intervalle de températures dans les rares cas où elle est connue à la fois en diélectriques et en RMN , et les énergies d'activation qui en sont déduites étant en général voisines , le rapport varie peu.

./...

Dans certains cas les mesures diélectriques sont inopérantes : toupies sphériques non polaires , mouvement autour de l'axe portant le moment dipolaire dans les toupies symétriques ; les mesures RMN permettent alors de conclure à un mouvement rapide , par rotation de grande amplitude , d'après les valeurs du temps de spin-rotation .

II - APPORT COMMUN DES MESURES DE PERMITTIVITE ET D'ABSORPTION DIPOLAIRE JUSQU'AUX TEMPERATURES ELEVEES

Dans son état actuel , notre étude en fonction de la température répond davantage à la première interrogation , relative au domaine d'application de la diffusion rotationnelle , qu'à la seconde portant sur le détail du mécanisme de réorientation .

Les résultats conduisent à distinguer deux régions séparées par une courte zone de transition , à température élevée mais inférieure de quelques dizaines de degrés à la température critique .

A. - Nous rassemblons d'abord les présomptions expérimentales en faveur de cette température de libération de la rotation quasi-libre :

1) Les valeurs asymptotiques de g , proches de 1, sont atteintes pour une température définie , au terme d'une

./...

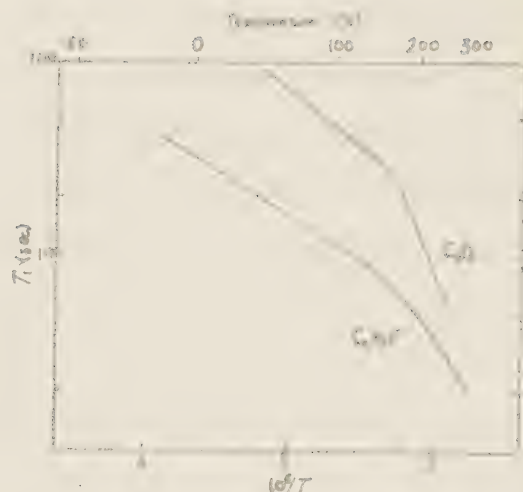


FIGURE (25): Représentation du T_1 de spin-rotation en $10^3/T$
(d'après Ref(122))

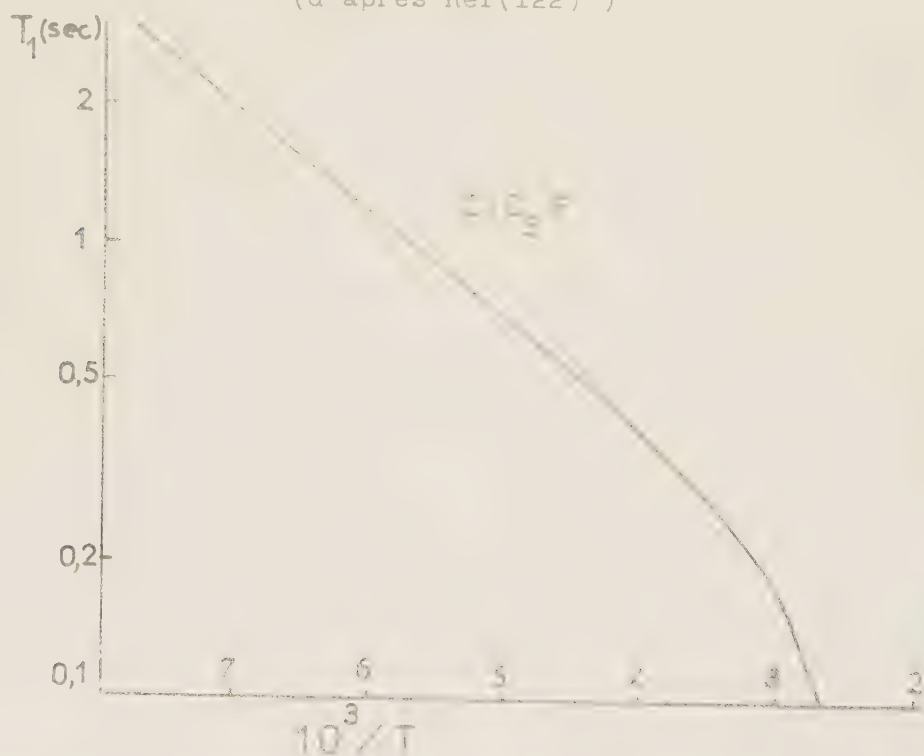


FIGURE (26): Représentation du T_1 de spin-rotation en $10^3/T$ pour C_2F_6
(d'après ref(123))

évolution régulière , pour chacun des composés étudiés .

2) Dans le diagramme d'Arrhenius de $\log \eta_c$ fonction de $1/T$, une inflexion apparaît régulièrement à haute température , après une évolution linéaire prolongée depuis le point triple , témoignant à notre avis de la limite d'applicabilité du modèle relaxationnel de Debye .

3) L'apparition progressive de la rotation quasi-libre est confirmée en infra-rouge lointain de façon incontestable quoique plus qualitative (en ce sens qu'il n'est pas possible de préciser la température d'apparition , en égard à la largeur des bandes) .

4) Un examen attentif de quelques études publiées sur l'effet de spin-rotation (122 , 123) montre une inflexion nette , sensiblement avant la région critique , dans le sens d'une exaltation de cet effet (Fig. 25, 26) .

Les inflexions observées par les différentes méthodes sont toujours assez arrondies , s'étendant sur un intervalle de température de 10 à 20° C , et pour chaque composé c'est bien dans la même zone de températures qu'elles sont observées . Nous ne pensons pas dans ce travail , avoir tiré tout le parti possible de l'observation de cette zone de transition , dont les caractéristiques peuvent être encore considérablement précisées .

B - La région de températures intermédiaires du liquide (désignée ainsi par opposition à la région des hautes températures) ,

s'étend depuis le point triple jusqu'à la zone de transition ,
c'est-à-dire sur la presque totalité du domaine d'existence du
liquide ; il semble bien que la diffusion rotationnelle y reste
inchangée , sinon dans son détail , du moins dans le mécanisme
même de la réorientation , comportant des périodes de rotation
autour d'une position angulaire moyenne , interrompues par les
sauts rotationnels . Il est intéressant de constater dans tout
ce domaine la linéarité du diagramme d'Arrhenius , prolongeant
exactement les mesures classiques aux basses températures .
L'évolution régulière de g , que nous avons attribuée à une
"sphéricalisation " de la cavité entourant le dipôle , conséquence
du relâchement de la structure locale , est le pendant de l'accroissement
d'amplitude des oscillations dans cette structure locale , tel qu'il
ressort de l'examen des spectres en infra-rouge lointain . L'existence
même de ces oscillations en continuité avec les librations existant
au-dessous du point triple , atteste de la permanence des barrières
de potentiel dans un domaine étendu de températures , limitant la
rotation et conférant au mouvement son caractère statistique de
diffusion rotationnelle . Il reste difficile de préciser s'il y a
une augmentation graduelle de l'amplitude des sauts , analogue à
celle des oscillations : ce ne semble pas être le cas si l'on en
juge d'après le diagramme d'Arrhenius du fluorobenzène , seul
liquide pour lequel nous ayons pu comparer le rapport $(\tau_v)_{\text{dial}} /$
 $(\tau_r)_{\text{AWW}}$ sur l'ensemble de la gamme de températures .

C -

La région des hautes températures apparaît
dominée par des rotations amorties et interrompues analogues à
celles existant dans les gaz denses , et il semble qu'il n'y ait

donc pas de raisons de la limiter à la température critique .
 En effet , rien , à aucune fréquence de mesures , n'a jamais
 laissé entrevoir une amorce de discontinuité ou de changement
 dans les mouvements aussi près que l'on ait pu approcher de
 la température critique . Du point de vue des mouvements rotationnels
 la " transition " liquide-gaz a donc lieu en phase liquide , du moins
 pour les composés que nous avons étudiés , et il est possible d'en
 donner une explication fondée sur des considérations simplifiées
 de volume spécifique .

Considérant un empilement dense de molécules
 suivant un réseau cubique faces centrées , la plus courte distance
 entre molécules est $r = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt[3]{\frac{4M}{N}}$. Nous utilisons
 cette relation pour calculer la densité du liquide **supposé formé d'un**
empilement compact de sphères rigides pour illustrer la plus grande
dimension r_{max} de la molécule (en supposant que chaque molécule est
fixée en un site de sorte que r ne fluctue pas) . Le tableau IX
 compare la densité ainsi calculée à la densité critique de
 chaque composé .

TABIEAU IX

Composé	r_{max} (Å)	$\rho(r_{max})$ g/cm ³	$\rho_{critique}$ g/cm ³
C ₆ H ₅ F	7,6	0,515	0,354
C ₆ H ₅ Cl	8,1	0,50	0,365
CHCl ₃	6,3	1,11	0,50
SCO	5,4	0,895	0,43

On voit que la possibilité géométrique de rotation libre , dans
 l'hypothèse très rudimentaire de la dilatation homogène d'un
 réseau , apparaît sensiblement avant la région critique
 (pour des températures réduites comprises entre 0,7 et 1)

III - ETUDES COMPLEMENTAIRES DES RESULTATS DEJA OBTENUS

En entreprenant cette étude , nous avons pris soin de choisir quelques molécules représentatives de formes diverses, afin de juger de quelle importance serait la géométrie moléculaire sur le comportement rotationnel . La conclusion en est que les caractéristiques générales sont assez peu sensibles à la géométrie et il ne paraît pas indispensable, dans l'immédiat , d'étendre les mesures à d'autres espèces chimiques . On peut penser aborder d'autres classes de liquides dont le comportement serait dominé par une caractéristique annexe , telle que la présence des liaisons hydrogène . Nous avons observé , ainsi que d'autres auteurs (124) que l'effet de l'association se prolongeait jusqu'à la température critique et même en phase gazeuse , et une telle étude devrait probablement s'étendre dans la région hypercritique avant de voir rétablie l'individualité des mouvements.

Il semble plus fructueux de chercher à combler quelques lacunes laissées par notre étude , particulièrement dans le détail de la relaxation diélectrique en hyperfréquences et dans la mesure de l'absorption aux plus basses fréquences de l'infra-rouge lointain . C'est en effet pour les fréquences situées à la jonction de ces deux techniques que la transformation de la diffusion rotationnelle en rotation quasi-libre peut être étudiée plus en détail . Le fait que cette transformation paraisse progressive , s'étendant sur un petit intervalle de températures , peut laisser espérer l'aboutissement d'une analyse précise.

Une fois connu le spectre complet d'absorption dipolaire , on peut en déduire la fonction de corrélation vectorielle d'origine purement rotationnelle , pour toutes les températures , permettant l'analyse ultérieure de résultats d'origine différente , tels que ceux provenant de la spectroscopie de vibration-rotation . Nous avons mentionné , en effet , la possibilité de connaître la " largeur naturelle " des raies infra-rouge par soustraction de la largeur purement rotationnelle, et de la comparer alors à la largeur des raies Raman dépolarisées . On peut espérer obtenir par ce biais l'information recherchée sur le rapport entre la décroissance des fonctions $F_v(t)$ et $F_t(t)$.

Une possibilité très intéressante est également offerte par les calculs de dynamique moléculaire , dont les résultats peuvent apporter une information extrêmement complète et détaillée sur les mouvements , susceptible d'être comparée à nos mesures et de faire ressortir certaines caractéristiques du mouvement n'apparaissant pas expérimentalement , telles que celles de la fonction de corrélation des vitesses.

A N N E X E

PRINCIPE DE LA METHODE DE MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE A 9,4 GHZ

La méthode de BROT (83) repose uniquement sur l'étude du taux d'onde stationnaire créé par une section de guide d'onde court-circuitée remplie de l'échantillon diélectrique, lorsqu'on fait varier la longueur de cette section à l'aide d'un piston mobile de court-circuit. Des méthodes assez analogues ont été employées antérieurement par CROUCH (107), puis POLEY (109).

Si $\gamma = \alpha + j\beta$ est la constante de propagation dans la section terminale remplie de diélectrique, l'impédance d'entrée réduite^{*} de cette section est :

$$Z = \frac{2rj}{\lambda_2} \frac{h_y d}{\gamma}$$

(λ_2 étant la longueur d'onde dans le guide plein d'air, d la longueur de la section diélectrique).

Devant la section diélectrique le coefficient de réflexion r (rapport de l'amplitude réfléchie à l'amplitude incidente) est égal à $\left| \frac{1-Z}{1+Z} \right|$ et le taux d'onde stationnaire (rapport de l'amplitude du champ électrique en un minimum du signal d'onde stationnaire à l'amplitude en un maximum) est

$$S = \frac{1-r}{1+r} \quad 0 \leq S \leq 1 ,$$

S est donc une fonction transcendante de d qui présente une série de maxima et de minima. Si $\alpha \neq 0$, S tend vers une limite pour d infini. Les minima successifs croissent avec d , tandis que les maxima croissent d'abord et décroissent ensuite. La figure 14 représente une courbe

^{*} C'est-à-dire rapportée à l'impédance caractéristique du guide plein d'air.

$s = f(d)$ relevée expérimentalement pour l'hexafluorure à 20°C.

CROUCH (107) a montré que la différence entre deux longueurs résonnantes successives de diélectrique (entre deux maxima de s successifs) est très sensiblement égale à $\frac{\lambda_d}{2}$, λ_d étant la longueur d'onde dans la section de guide remplie de diélectrique. Ceci permet de calculer β lorsque l'on a tracé expérimentalement la courbe $s = f(d)$; il suffit d'ailleurs de relever quelques points de cette courbe autour de ses maxima successifs.

Cette méthode permet d'obtenir l'atténuation de la manière suivante : en posant $\frac{\alpha}{\beta} = t$, on a :

$$Z = \frac{\lambda_d}{\lambda_0} \frac{\tanh \gamma d}{1 - jt}$$

On peut alors envisager deux séries de cas particuliers.

1) Si $d = n \frac{\lambda_d}{2}$ (n entier), c'est-à-dire pour des longueurs de diélectriques non résonnantes, on a immédiatement :

$$\tanh \gamma d = \tanh (\alpha + j\beta) d = \tanh \alpha d$$

d'où :

$$Z = \frac{\sigma}{1 - jt}$$

en posant :

$$\sigma = \frac{\lambda_d}{\lambda_0} \tanh \alpha d$$

Le coefficient de réflexion de la section diélectrique s'écrit alors :

$$r = \left| \frac{1 - \sigma - jt}{1 + \sigma - jt} \right|$$

et s'exprime aussi en fonction du taux d'onde stationnaire :

$$r = \frac{1 - S}{1 + S}$$

En identifiant ces deux expressions, on trouve :

$$S(1 + \sigma^2 + t^2) = \sigma(1 + S^2)$$

Si les pertes du diélectrique ne sont pas trop considérables ($\epsilon = \frac{\epsilon'}{1 - j\epsilon''}$) et pour des valeurs de n pas trop élevées, on obtient pour ϵ la valeur approchée suivante :

$$\epsilon \approx \epsilon' \left(1 + \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right) = \epsilon' \frac{1 + j\epsilon''}{1 - j\epsilon''}$$

les termes correctifs sont d'ailleurs souvent négligeables.

2) Si $d = d' = (2k + 1) \frac{\lambda_d}{4}$ (k entier) le calcul est analogue, mais, $\tan \gamma d' = \frac{1}{\epsilon' \alpha d'}$, et :

$$\frac{1}{2} = \lambda_g / \lambda_d (1 - j\epsilon'') \epsilon' \alpha d'$$

et on a alors :

$$r' = \left| \frac{1 - \frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} \right| = \left| \frac{1 - \frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{2}} \right| = \left| \frac{1 - \epsilon' + j\epsilon''}{1 + \epsilon' - j\epsilon''} \right|$$

en posant :

(2)

En identifiant avec $r' = \frac{1 - s'}{1 + s'}$, on obtient

Si le taux d'onde stationnaire s' est donné, cette équation donne deux racines possibles pour ϵ' : l'une correspond à $k < k_{\max}$, l'autre à $k > k_{\max}$, $k_{\max}$ étant la valeur de k pour laquelle s' est maximum.

Si on a choisi k assez petit de telle sorte que $k < k_{\max}$, la racine ϵ' qui convient peut se mettre sous la forme :

$$\epsilon' = s' \left(1 - \frac{1}{4} s'^4 + \frac{1}{16} s'^6 + \dots \right)$$

On obtient ainsi α par l'intermédiaire de ϵ (équation 1) ou de ϵ' (équation 2), ce qui permet un contrôle mutuel de la valeur obtenue.

Si l'on a pris soin de choisir $d = 2d'$ (longueur non résonnante double de la longueur résonnante) le calcul de α est rendu plus commode, et l'on obtient :

$$\epsilon' \alpha d' = \frac{1 - \epsilon''}{2 - \epsilon''}$$

d'où l'on tire α à l'aide d'une table de tangentes hyperboliques d'argument réel.

A partir de β et α ainsi obtenus, on calcule les constantes ϵ' et ϵ'' de l'échantillon de la manière classique :

$$\epsilon' = \frac{\beta^2 + k^2 - 1}{\beta^2 + k^2} \quad \epsilon'' = \frac{2\alpha\beta}{\beta^2 + k^2}$$

où $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_2}$ et $k = 1,841/a$, a étant le diamètre de la section du guide.

RESUME DE LA THESE D'ETAT

Nous avons entrepris l'étude systématique des oscillations et des rotations angulaires dans les liquides purs non associés. L'originalité essentielle de notre travail réside dans l'extension de cette étude aux plus hautes températures d'existence des liquides, c'est-à-dire jusque dans la région critique : mises à part quelques mesures isolées, et le plus souvent assez anciennes, de la constante diélectrique statique, les résultats que nous présentons dans la thèse constituent les premières mesures de la permittivité et de l'absorption dipolaire à très haute fréquence, étendues jusqu'à la température critique.

L'intérêt de cette démarche, au niveau moléculaire, réside dans la possibilité ainsi créée de faire évoluer progressivement la microstructure locale du liquide, par le biais d'une variation corrélative de température et de densité, tout le long de la courbe de coexistence liquide-vapeur. On mesure les effets qui en résultent :

1) Sur les corrélations d'orientation entre proches voisins, régies par les interactions dipolaires et la géométrie moléculaire, en étudiant l'évolution de la constante diélectrique statique.

2) Sur les mécanismes rotationnels, qui déterminent la relaxation de réorientation de l'axe portant le moment dipolaire, en étudiant l'évolution de la permittivité en hyperfréquences.

3) Sur la nature des oscillations de rotation accomplies par chaque molécule dans la cage temporaire formée par la microstructure locale, en suivant la transformation progressive des spectres d'absorption en infra-rouge lointain.

Les mesures ont porté sur les liquides OCS , CS_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, C_6H_6 , CHCl_3 , CFCl_3 , CCl_4 , choisis pour les formes variées de leurs molécules.

Dans notre premier chapitre, nous comparons les résultats connus sur la dynamique des mouvements rotationnels dans les liquides, partant des différentes techniques d'étude (RMN, diffusion Rayleigh, spectroscopie de vibration-rotation en infra-rouge et Raman, diélectriques), et nous rattachons dans chaque cas l'information expérimentale à la fonction de corrélation rotationnelle qui lui correspond. Il ressort de cette étude comparative que le détail des mécanismes élémentaires responsables de la diffusion rotationnelle est encore très peu connu, et que les méthodes récentes conduisent souvent à une information complexe difficile à analyser. Le comportement en fonction de la température reste généralement ignoré au-delà de la température d'ébullition, et ce n'est par quelques mesures particulières de l'effet de spin-rotation en RMN.

Le deuxième chapitre est consacré à une description détaillée des appareils originaux ayant permis nos mesures dans chacune des trois gammes de fréquences. L'accent est mis sur les dispositions générales communes à tous nos dispositifs, facteurs essentiels du conditionnement des échantillons liquides. Puis l'application en est présentée dans les cas particuliers des mesures statiques, microondes et optiques, illustrée par les plans d'exécution de chaque appareil.

Sous rubrique troisième chapitre des résultats des mesures de constante diélectrique statique, présentées sous forme de courbes $\epsilon_{\infty} \exp(T)$ comparées aux valeurs de $g_{\infty}(T)$ prédites par la formule de Onsager. L'analyse de ces résultats nous permet de conclure à un comportement général commun à l'ensemble des liquides étudiés :

1) On constate que le facteur de corrélation angulaire g , qui pour des liquides non associés est peu différent de l'unité même près du point de fusion, rejoint presque exactement la valeur 1 dès avant la région critique, cette valeur restant par la suite stationnaire jusqu'à la température critique.

2) Le passage du liquide au gaz dense dans la région critique ne révèle aucune modification notable dans les corrélations angulaires, contrairement à la divergence observée classiquement dans la distance de corrélation positionnelle.

L'ensemble du comportement de g en phase liquide est attribué aux facteurs géométriques locaux évoluant avec la densité.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus en guide d'ondes à $0,4 \cdot 10^8$ Hz ($\lambda = 1,2$ cm). S'agissant ici de mesures uniques (les travaux antérieurs ne dépassent pas la température d'ébullition), l'accent est mis tout d'abord sur la précision et les limites de la méthode employée. Puis les résultats sont tabulés et forment la base d'une première évaluation de la fréquence critique de relaxation à chaque température. Pour chacun des trois liquides C_6H_5F , C_6H_5Cl et $CHCl_3$, la variation de $\log \nu_c$ en fonction de $1/T$ est linéaire sur la presque totalité du domaine liquide, puis une inflexion notable apparaît à haute température, suggérant un changement dans le mécanisme des reorientations. Nous y voyons la transformation du processus de diffusion rotationnelle en une succession de rotations interrompues par collisions, de même nature que celle existant dans le gaz, à la fréquence près des collisions.

Le cinquième chapitre est consacré aux spectres d'absorption en infra-rouge lointain. De la continuité entre les spectres du liquide froid et du solide, puis du liquide aux diverses températures, nous avons conclu que l'absorption observée reflétait essentiellement l'évolution des oscillations angulaires des molécules, autour de leur orientation d'équilibre temporaire. En effet, dès la fusion, le maximum d'absorption se déplace, mais assez peu, vers les basses fréquences, l'amplitude des oscillations augmentant graduellement, et ce déplacement se poursuit jusqu'à ce que le pic d'absorption englobe, dès avant la température critique, la bande correspondant aux rotations quasi-libres telles que nous les observons dans le gaz dense.

Dans le sixième chapitre, nous tirons la conclusion de l'ensemble de ces mesures, dont chacune reflète un aspect particulier d'un comportement maintenant plus clair : l'inflexion observée dans l'évolution de g , comme dans celle de la fréquence critique, va de pair avec l'apparition de la rotation quasi-libre à haute température, observée en infra-rouge lointain. Il s'agit donc d'une transformation des mouvements rotationnels en phase liquide, à haute température, vers un comportement voisin de celui des gaz denses. Dès lors il n'est plus surprenant qu'aucune anomalie n'ait pu être décelée dans la région critique par aucune technique de mesures. Les mouvements angulaires, maintenant dominés par les collisions et non plus par la structure locale, ne sont pas affectés par les fluctuations de densité à long rayon d'action responsables des phénomènes critiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. DEBYE, "Polar Molecules", Dover Publ.
- (2) ZWANZIG, Ann. Rev. Physical Chemistry, 16, 67 (1965).
- (3) H.W. COLE, "Mécanique statistique des mouvements angulaires en phase liquide", Cours à la Faculté des Sciences d'Orsay (1969-1970).
- (4) D. LEGAY, Thèse 3e Cycle, Faculté des Sciences de Paris (1970).
- (5) R.G. GORDON, "Advances in Magnetic Resonance", 3, 1 (1968).
- (6) C. BROT, Communication au Colloque Ampère XVI (1971), à paraître.
- (7) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 43, 1307 (1965).
- (8) S. BRATOZ, J. RIOS and Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., 52, 439 (1970).
- (9) E. DERVIL, J. SOUSSEN-JACOB et J. VINCENT-GEISSE, C. R. Acad. Sci. Paris, B269, 19 (1969).
- (10) A.E. BOLDESKUL and V.E. POGORELOV, Optics and Spectroscopy, 28, 462 (1970).
- (12) H.C. FRANKOCK, R.A. JACKSON and J.D. FOWLER, Mol. Phys., 12, 1 (1968).
- (13) S.M. RYTOV, Sov. Phys. J E T P, 6, 401 (1958).
- (14) V.S. STARUNOV, E.V. TIGANOV and I.L. FABELINSKII, J E T P Lett., 5, 260 (1967).
- (15) G.I.A. STEGEMAN and B.P. STOICHEFF, Phys. Rev. Lett., 21, 202 (1968).
- (16) A. ABRAGAM, "Les Principes du Magnétisme Nucléaire", P.U.F. (1961).
- (17) J.G. POWLES, "Molecular Relaxation Processes", Academic Press (1968).
- (18) M. BLOOM and H.S. SANDHU, Can. J. Phys., 40, 289 (1962).
- (19) P. RIGNY and J. VIRLET, J. Chem. Phys., 47, 4645 (1967).
- (20) P.S. HUBBARD, Phys. Rev., 131, 1155 (1963).
- (21) P.W. ATKINS, Mol. Phys., 17, 321 (1969).
- (22) R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 38, 1724 (1963).
- (23) E.N. IVANOV, Sov. Phys. J E T P, 18, 1041 (1964).

- (24) M. BLOOM and H.S. SANDHU, *Can. J. Phys.*, 40, 289 (1962).
- (25a) J.H. HUCHTIMEN and P.S. HUBBARD, *J. Chem. Phys.*, 39, 552 (1963).
- (25b) W.R. HICKLEMAN and P.S. HUBBARD, *J. Chem. Phys.*, 39, 2688 (1963).
- (26) M. BLOOM, *Colloque Ampère XIV*, North Holland Publ., (1967).
- (27) P. RIGNY and J. VIRLET, *J. Chem. Phys.*, 47, 4645 (1967).
- (28) M. BLOOM, *Physica*, 23, 378 (1957).
- (29) K. KRYNICKI and J.G. POWLES, *Physics Letters*, 4, 260 (1963).
- (30) J.W. HENNEL and T. WALLUGA, *Colloque Ampère X*, 365 (1961).
- (31) T.T. BOPP, *J. Chem. Phys.*, 47, 3621 (1967).
- (32) D.E. WESSNER, B.S. SNOWDEN and E.T. SIMON, *Mol. Phys.*, 14, 365 (1968).
- (33) GIERER and WIRTZ, *Z. Naturforsch.*, 8a, 532 (1953).
- (34) J. JONAS and T.M. DI GENNARO, *J. Chem. Phys.*, 50, 2392 (1969).
- (35) K.T. GILLEN and J.H. NOGGLE, *J. Chem. Phys.*, 53, 801 (1970).
- (36) W.T. HUNTRESS, *J. Phys. Chem.*, 73, 103 (1969).
- (37) D.L. HOGENBOOM, T.E. O'REILLY and E.M. PETERSON, *J. Chem. Phys.*, 52, 2793 (1970).
- (38) A.A. MARYOTT, T.C. FARRAR and M.S. MALMBERG, *J. Chem. Phys.*, 54, 64 (1971).
- (39) D.K. GREEN and J.G. POWLES, *Proc. Phys. Soc.*, 85, 87 (1965).
- (40) H.S. GUTOWSKY, I.J. LAWRENSON and K. SHIMOMURA, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 349 (1961).
- (41) R.J.C. BROWN, H.S. GUTOWSKY and K. SHIMOMURA, *J. Chem. Phys.*, 38, 76 (1963).
- (42) M.A. LEONTOVITCH, *J. Phys. USSR*, 4, 499 (1941).
- (43) S.M. RYTOV, *Sov. Phys. J E T P*, 6, 401 (1958).
- (44) V. VOLTERRA, *Phys. Rev.*, 180, 156 (1969).
- (45) V.S. STARUNOV, E.V. TIGANOV and I.L. FABELINSKII, *J E T P Lett.*, 5, 260 (1967).
- (46) J.L.A. STEDMAN and H.P. STOICHEFF, *Phys. Rev. Lett.*, 21, 100 (1968).

- (47) V.S. STARUNOV, Sov. Phys. Doklady, 8, 1206 (1964).
- (48) V.S. STARUNOV, Optics and Spectroscopy, 18, 165 (1965).
- (49) A. BEN-REUVEN and N.D. GERSHON, J. Chem. Phys., 51, 893 (1969).
- (50) A. SZOKE, E. COURTENS and A. BEN-REUVEN, Chem. Phys. Lett., 1, 87 (1967).
- (51) H.C. CRADDOCK, D.A. JACKSON and J.G. POWLES, Mol. Phys., 14, 373 (1968).
- (52) D.A. JACKSON and B. SIMIC-GLAVASKI, Mol. Phys., 18, 393 (1970).
- (53) H.C. LUCAS, D.A. JACKSON, J.G. POWLES and B. SIMIC-GLAVASKI, Mol. Phys., 18, 505 (1970).
- (54) K.H. ILLINGER, Progress in Dielectrics, 4, 90 (1962).
- (55) M.F. VUKS, Optics and Spectroscopy, 9, 47 (1960).
- (56) M. THIBEAU et B. OSKENGORN, Mol. Phys., 15, 579 (1968).
- (57) H.B. LEVINE and G. BIRNBAUM, Phys. Rev. Lett., 20, 439 (1968).
- (58) V. VOLTERRA, J.A. BUCARO and T.A. LITOVITZ, Phys. Rev. Lett., 22, 25 (1968).
- (59) J.P. MAC TAGUE, P.A. FLEURY and D.P. DUPRE, Phys. Rev., 188, 303 (1969).
- (60) W.S. GORNULL, H.E. HOWARD-LOCK and B.P. STOICHEFF, Phys. Rev.A, 1, 1288 (1970).
- (61) A.V. RAKOV, Optics and Spectroscopy, 7, 128 (1959).
- (62) A.V. RAKOV, Optics and Spectroscopy, 13, 203 (1962).
- (63) K.A. KALIEV and L.D. ESKIN, Optics and Spectroscopy, 12, 429 (1962).
- (64) G.I. ZAITSEV and V.S. STARUNOV, Optics and Spectroscopy, 19, 497 (1965).
- (65) I.L. FABELINSKII and V.S. STARUNOV, Applied Optics, 6, 1793 (1967).
- (66) A.E. BOLDESKUL and V.E. POGORELOV, Optics and Spectroscopy, 28, 462 (1970).
- (67) W.G. ROTHSCILD, J. Chem. Phys., 51, 5187 (1969).
- (68) W.G. ROTHSCILD, J. Chem. Phys., 53, 990 (1970).
- (69) W.G. ROTHSCILD, J. Chem. Phys., 53, 3265 (1970).

- (70) P. LALLEMAND, C. R. Acad. Sci. Paris, (1971), à paraître.
- (71) B. KELLER, P. EBERSOLD and F. KNEUBÜHL, J. Phys. B, 3, 688 (1970).
- (72) S. BRATOZ, J. RIOS and Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., 52, 439 (1970).
- (73) E. DERVIL, J. SOUSSEN-JACOB et J. VINCENT-GEISSE, C. R. Acad. Sci. Paris, B269, 19 (1969).
- (74) J. VINCENT-GEISSE, J. SOUSSEN-JACOB, NGUYEN-TAN TAI, D. DESCOUT, Can. J. Chem. (1971), à paraître.
- (75) M. CONSTANT, M. DELHAYE et R. FAUQUEMBERGUE, C. R. Acad. Sci. Paris, B271, 1177 (1970).
- (76) N.E. HILL, W.E. WAUGHAN, A.H. PRICE and M. DAVIES, "Dielectric properties and molecular behaviour", Van Norstrand (1969).
- (77) T.V. GOPALAN and P.K. KADABA, J. Phys. Chem., 72, 3676 (1968).
- (78) S.K. GARG and C.P. SMYTH, J. Chem. Phys., 42, 1397 (1965).
- (79) M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J.E. CHAMBERLAIN and H.A. GEBBIE, Trans. Far. Soc., 64, 847 (1968).
- (80) R.H. COLE, J. Chem. Phys., 42, 637 (1965).
- (81) R. DALBERT, Revue Générale de l'Electricité, 62, 237 (1953).
- (82) J.P. POLEY, Appl. Sci. Res. B Netherl., 4, 173 (1955).
- (83) C. BROT, Annales de Physique, 13-2, 714 (1957).
- (84) Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR et P. DESPLANQUES, Advances in Molecular Relaxation Processes, 1, 273 (1967).
- (85) C. BROT, B. LASSIER, G.W. CHANTRY and H.A. GEBBIE, Spectrochimica Acta, 24A, 295 (1968).
- (86) M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J.E. CHAMBERLAIN and H.A. GEBBIE, Trans. Far. Soc., 66, 273 (1970).
- (87) G.W. CHANTRY, H.M. EVANS, J.E. CHAMBERLAIN and H.A. GEBBIE, Infrared Physics, 9, 85 (1969).
- (89) W. DANNHAÜSER and L.W. BAHE, J. Chem. Phys., 40, 3058 (1964).
- (91) C. BROT, J. Chim. Phys., 56, 1036 (1959).
- (92) W. DANNHAÜSER and R.H. COLE, J. Chem. Phys., 23, 1762 (1955).
- (93) D.W.G. SMITH and J.G. POWLES, Mol. Phys., 10, 451 (1966).

- (94) H. FRÖHLICH, "Theory of Dielectrics", Oxford, 1949.
- (95) D.K. GREEN and J.G. POWLES, Proc. Phys. Soc., 85, 87 (1965).
- (96) J. MARSDEN and O. MAASS, Can. J. Research, 13B, 296 (1935).
- (97) P. EVERSHEIM, Ann. Physik, 8, 539 (1902).
- (98) P. NEWTON, C.S. COPELAND and S.W. BENSON, J. Chem. Phys., 37, 4973 (1968).
- (99) R.K. TEAGUE and C.J. PINGS, J. Chem. Phys., 98, 4973 (1968).
- (100) E. BAUER, M. MAGAT et M. SURDIN, Disc. Faraday Soc., 32, 81 (1936).
- (101) A. WEISBECKER et J. BARRIOL, J. Chim. Phys., 65, 1369 (1968).
- (102) D.A.G. BRUGGEMAN, Ann. Phys. Lpz, 24, 636 (1935).
- (103) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS and R.B. BIRD, "Molecular Theory of gases and liquids", Wiley, 1964.
- (104) C.S.E. PHILLIPS, J. Chem. Phys., 23, 2388 (1955).
- (105) B. BLEANEY, J.H.N. LOUBSER and R.P. PENROSE, Proc. Phys. Soc., 59, 185 (1947).
- (106) R.S. HOLLAND and C.P. SMYTH, J. Phys. Chem., 59, 1088 (1955).
- (107) G.E. CROUCH, J. Chem. Phys., 16, 364 (1948).
- (108) S. GOPALAN and K. KADABA, J. Phys. Chem., 72, 3676 (1968).
- (109) J.P. POLEY, Appl. Sci. Research, 4B, 337 (1955).
- (110) E.A. NICOL and N. HILL, J. Phys. C, 3, 2207 (1970).
- (111) Y. LEROY et E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci. Paris, B262, 1391 (1966)
- (112) J. CHAMBERLAIN, H.A. GEBBIE, G.W.F. PARDOE and M. DAVIES, Chem. Phys. Lett., 1, 523 (1968).
- (113) M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J. CHAMBERLAIN and H.A. GEBBIE, Trans. Far. Soc., 66, 273 (1970).
- (114) S.K. GARG, J.E. BERTIE, H. KILP and C.P. SMYTH, J. Chem. Phys., 49, 2551 (1968).
- (115) F. BLIOT, B. CANTEGRIT et E. CONSTANT, C. R. Acad. Sci. Paris, B271, 1174 (1970).
- (116) S.R. POLO and M.K. WILSON, J. Chem. Phys., 27, 155 (1955).

- (118) G.W. CHANTRY, H.A. GEBBIE, B. LASSIER and G. WILLIE,
Nature, 214, 163 (1967).
- (119) M. DAVIES, G.W.F. PARDOE, J.E. CHAMBERLAIN and H.A. GEBBIE,
Trans. Far. Soc., 64, 847 (1968).
- (121) I. DARMON, A. GERSCHEL and C. BROT, Chem. Phys. letters,
(1971), 8, (5), 454.
- (122) D.K. GREEN and J.G. POWLES, Proc. Phys. Soc., 85, 87 (1965).
- (123) A.A. MARYOTT, T.C. FARRAR and M.S. MALMBERG, J. Chem. Phys.,
54, 64 (1971).
- (124) D.W.G. SMITH and J.G. POWLES, Mol. Phys., 10, 451 (1966).
- (125) G.I. ZAITSEV and V.S. STARUNOV, J E T P Letters, 37 (1967).

